



Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion : expérimentation et modélisation

Elodie Chabanon

► To cite this version:

Elodie Chabanon. Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion : expérimentation et modélisation. Génie des procédés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0061 . pastel-00677145

HAL Id: pastel-00677145

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00677145>

Submitted on 7 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H E S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Génie des Procédés »

présentée et soutenue publiquement par

Elodie CHABANON

le 15 Décembre 2011

**Contacteurs à membranes composites et contacteurs
microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du
CO₂ en post-combustion : Expérimentation et Modélisation**

Directeur de thèse : **Chakib BOUALLOU**
Co-directeur de thèse : **Eric FAVRE**

Jury

M. Daniel MORVAN, Professeur des Universités, LGPPTS, ENSCP
Mme Barbara ERNST, Professeur des Universités, DSA-RePSeM, Université de Strasbourg
Mme Catherine FAUR, Professeur des Universités, IEM, Université Montpellier 2
M. Jean Michel ESPENAN, Président Directeur Général, Polymem, Toulouse
M. Jean-Christophe REMIGY, Maître de Conférence, LGC, Université de Toulouse
M. Eric FAVRE, Professeur, LRGP-EMSP, ENSIC
M. Chakib BOUALLOU, Professeur, CEP, Mines ParisTech
M. Denis ROIZARD, Directeur de Recherche, LRGP-EMSP, CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Co-Directeur
Directeur
Invité

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse. Chakib, merci de m'avoir proposé ce sujet, de ta disponibilité et de ton écoute. Eric, un très grand merci pour tes précieux conseils, tes encouragements, ton enthousiasme très communicatif et ton exigence. Je garderai le souvenir d'une thèse qui m'a enrichie à la fois sur le plan personnel et, grâce à votre expérience, sur le plan scientifique.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail. Votre intérêt pour mon travail et vos encouragements m'ont beaucoup touché.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Denis pour sa disponibilité, ses conseils et pour avoir rendu mon passage d'Armines au LRGP si facile. Merci à Danielle, Bouchra, Christophe, Jean-Pierre et à l'ensemble des personnes qui m'ont fait partager leur savoir et leur expérience me permettant ainsi d'avancer dans la réalisation de mes travaux.

Je tiens à remercier sincèrement l'ensemble des personnes rencontrées au CEP-Palaiseau et plus spécialement : Masha, Baptiste, Yannick, Olivier, Ludo, Marcelo, Guillaume, Peio, Arnaud, Sorina, Ana, Joelle, Joseph, Carol, Franck, Gérard, . . . Je n'oublierai pas toutes les discussions passionnantes (le poisson rouge), les bons moments passés ensemble, les soirées, les fous rires et l'aide que vous m'avez apportée.

Je voudrais également remercier profondément les doctorants et post-doctorants rencontrés à Nancy : Haifa, Fleur, Camel, Clément, Cédric, Lei, Nastya, Neila, Zhenhuan. . . Votre accueil, votre soutien, les délires et tous les bons moments passés ensemble ont largement contribué à faire de ces 20 derniers mois un plaisir.

Merci à tous mes amis pour leur soutien et encouragements. Je pense particulièrement à Maheshya, Aurélie, Edwin, Stéphane, Cyril, Nicolas, Etienne et Romain ; mais aussi à mes « veoliens » Sara, Morgane, Audrey et Jérôme. Un grand merci pour les weekends, les belotes et coups de fil à n'importe quelle heure.

Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents, ma soeur et l'ensemble de ma famille pour leur amour, leur confiance, leur soutien et leurs encouragements qui m'ont permis d'avancer et de mener à bien tous mes projets. Merci d'avoir cru en moi.

Table des matières

Nomenclature	11
Abbréviations utilisées	15
Introduction Générale	17
Le captage du CO ₂	18
Le captage postcombustion du CO ₂	19
Séparation membranaire et absorption du CO ₂	20
1 Revue bibliographique	23
1.1 Contexte de l'étude : Le captage du CO ₂	23
1.1.1 Le captage du CO ₂ en quelques chiffres	23
1.1.1.1 Quelles sont les principales sources d'émissions du CO ₂ ?	24
1.1.1.2 Les objectifs fixés pour réduire les émissions de CO ₂	24
1.1.2 Le captage postcombustion du CO ₂	25
1.1.2.1 Absorption chimique du CO ₂ dans une colonne d'absorption : Procédé de référence	25
1.2 Les contacteurs membranaires	28
1.2.1 Présentation générale	28
1.2.2 Différents types de membranes	29
1.2.3 Choix du matériau	30
1.2.3.1 Résistance au mouillage	32
1.2.4 Avantages et inconvénients	32
1.2.5 Utilisation des membranes pour la séparation gaz-liquide à l'échelle indus- trielle	33
1.2.6 Modélisation du fonctionnement des contacteurs membranaires	33
1.2.6.1 Transfert de matière	35
1.2.6.2 Principal problème de fonctionnement des contacteurs membra- naires : le mouillage	36
1.2.7 Effet des paramètres opératoires	37
1.2.7.1 Effet de la température et de la pression	39
1.2.7.2 Effet des vitesses de passages des phases	39
1.2.7.3 Effet de la configuration de l'écoulement	40
1.3 Modélisation du transfert de matière	40
1.3.1 Modèle des résistances en série	40
1.3.2 Coefficient de transfert de matière dans le gaz	43
1.3.3 Coefficient de transfert de matière dans la membrane	44
1.3.3.1 Membranes microporeuses	44

1.3.3.2	Membranes denses	48
1.3.3.3	Membranes composites	48
1.3.4	Coefficient de transfert de matière dans le liquide	49
1.3.4.1	Effet de la réaction chimique	50
1.3.4.2	Cas de l'absorption chimique du CO ₂	51
1.3.5	Modèle du pseudo 1 ^{er} ordre	59
1.3.6	Modèle 2D	61
1.3.6.1	Etat de l'art de la modélisation du transfert de matière dans un contacteur membranaire	63
1.4	Conclusion et objectifs de la thèse	65
2	Matériels et Méthodes	67
2.1	Matériels	67
2.1.1	Membranes : fibres creuses polymères	67
2.1.2	Contacteurs membranaires	68
2.1.3	Mélanges gazeux	69
2.1.4	Solvants	69
2.1.4.1	La MonoEthanolAmine	70
2.1.4.2	La MéthylDiEthanolAmine	71
2.1.4.3	La TriEthylène TétrAmine	72
2.1.4.4	Préparation des phases liquides	72
2.2	Méthodes	73
2.2.1	Montage expérimental d'absorption gaz-liquide avec des contacteurs membranaires	73
2.2.2	Mode opératoire	75
2.2.3	Exploitations des données	76
2.2.4	Problèmes fréquents liés aux fibres composites	78
2.2.5	Erreurs expérimentales	80
2.2.5.1	Montage LRGP	80
2.2.5.2	Montage CEP	82
2.2.6	Conclusion	83
3	Résultats Expérimentaux	85
3.1	Introduction	85
3.2	Evaluation du potentiel de captage des fibres microporeuses en PTFE : cas de référence	85
3.2.1	Caractéristiques géométriques des fibres microporeuses utilisées	85
3.2.2	Effet des paramètres opératoires	86
3.2.2.1	Effet de la vitesse de passage de la phase gaz	86
3.2.2.2	Influence de la vitesse de passage de la phase liquide	87
3.2.2.3	Influence de la fraction volumique de CO ₂ dans le gaz sur le transfert de matière	88
3.2.3	Pertes de charge en régime stationnaire	90
3.2.4	Effet de la nature du solvant sur le transfert de matière	91
3.2.4.1	Bilan sur le cas de référence	94
3.3	Evaluation du potentiel de captage des fibres composites	94
3.3.1	Caractéristiques géométriques des fibres composites utilisées	94
3.3.2	Effet des paramètres opératoires	94
3.3.2.1	Effet de la vitesse de la phase gaz	94

3.3.2.2	Effet de la vitesse de passage de la phase liquide	95
3.3.2.3	Effet de la fraction volumique de CO ₂	96
3.3.2.4	Résumé des résultats obtenus sur Oxyplus	97
3.3.3	Effet du taux de remplissage du module	98
3.3.4	Etude des potentialités des nouvelles fibres composites	99
3.3.5	Bilan sur les fibres composites	100
3.4	Etude comparative de la stabilité des performances d'absorption	101
3.5	Conclusion	105
4	Modélisation	107
4.1	Introduction	107
4.2	Présentation des différentes approches de modélisation d'un contacteur membranaire	107
4.2.1	Modèle du pseudo 1 ^{er} ordre	108
4.2.1.1	Définition	108
4.2.1.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux	109
4.2.1.3	Limites à l'utilisation de ce modèle	111
4.2.2	Modèle 1D	112
4.2.2.1	Définition	112
4.2.2.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux	114
4.2.2.3	Limites à l'utilisation du modèle 1D	117
4.2.3	Modèle 1D-2D	117
4.2.3.1	Définition	117
4.2.3.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux	118
4.2.4	Modèle 2D	120
4.2.4.1	Présentation	120
4.2.4.2	Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats simulés .	122
4.2.5	Modèle 2D-T	123
4.2.5.1	Présentation du modèle	123
4.2.6	Conclusion	125
4.3	Comparaison des différentes approches de modélisation et discussion	125
4.3.1	Ordre de grandeurs des valeurs de k_m obtenues	125
4.3.2	Efficacité de prédiction des différents modèles	127
4.3.3	Méthodologies d'estimation du coefficient de transfert de la membrane (k_m)	128
4.3.3.1	Méthode expérimentale	128
4.3.3.2	Méthode prédictive	130
4.4	Conclusion	133
5	Evaluation des contacteurs membranaires pour le captage du CO₂ dans un contexte industriel	135
5.1	Introduction	135
5.2	Evaluation du potentiel d'intensification : Approche simplifiée	135
5.2.1	Définition du facteur d'intensification	135
5.2.2	Estimation du facteur d'intensification à partir des résultats expérimentaux obtenus	137
5.2.3	Limites de cette approche	138
5.3	Approches de modélisation et impact sur l'évaluation du potentiel d'intensification	139
5.3.1	Analyse de sensibilité du modèle 1D	140
5.4	Conclusion	143

Conclusion Générale et Perspectives	145
Confrontation des résultats avec les objectifs fixés	146
Modélisation des performances de captage	147
Perspectives	148
Références bibliographiques	151
Annexe A	159
Annexe B	163
Annexe C	167
Annexe D	171
Annexe E	181
Annexe F	187
Masse volumique de la phase liquide (Cheng et al., 1996)	187
Viscosité dynamique de la phase liquide (Cheng et al., 1996)	187
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans la phase liquide (Versteeg et van Swaaij, 1988)	188
Coefficient de diffusion de la MEA dans la phase liquide (Snijder et al., 1993)	188
Coefficient de partage m (Ma'mum et Svendsen, 2009)	188
Constante cinétique de réaction (Versteeg et van Swaaij, 1996)	189
Viscosité dynamique de la phase gaz (Chung et al., 1984 et 1988 dans Poling et al., 2000)	189
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans la phase gaz (Wilke et Lee., 1955 dans Poling et al., 2000)	190
Annexe G	191
Modèle 1D	191
Modèle 1D-2D	191
Modèle 2D	193
Publications et Communications Scientifiques	194
Publications dans des revues internationales à comité de relecture	194
Communication orale à des congrès internationaux avec acte	194
Communications orales sans actes	194
Présentations de poster	195
Délivrables de projet	195

Table des figures

1	<i>Filières de séparation et d'enrichissement en CO₂ des émissions des centrales énergétiques ou des procédés industriels à grande échelle (Source : Metz et al., 2005)</i>	19
2	<i>Procédé de captage Postcombustion du CO₂ (Source : IFP, 2002)</i>	19
1.1	<i>Evolution des émissions de CO₂ et des températures à l'échelle mondiale</i>	23
1.2	<i>Répartition par secteur des émissions de CO₂ en France en 2004 (Sources : CITEPA)</i>	24
1.3	<i>Mix énergétique en France en 2008 (Source : AIE)</i>	24
1.4	<i>Schéma d'un procédé de captage du CO₂ par absorption chimique dans une colonne d'absorption (Source : Abu-Zhara et al., 2007)</i>	26
1.5	<i>Exemple d'une installation de contacteurs membranaires (ultrafiltration) à l'échelle industrielle pour la production de fromages frais (Source : Tecnal)</i>	27
1.6	<i>Schéma du transfert de matière, cas de la séparation gaz-liquide par fibres microporeuses</i>	28
1.7	<i>Schéma de deux types de contacteurs membranaires, à fibres creuses (en haut) et à membranes planes (en bas)</i>	29
1.8	<i>Schéma des différents types de membranes disponibles</i>	30
1.9	<i>Photos prises au MEB de fibres creuses microporeuses</i>	31
1.10	<i>Deux cas de fibres composites (Remigy et Desclaux, 2007)</i>	31
1.11	<i>Circulation des fluides dans un contacteur membranaire</i>	34
1.12	<i>Gradient de concentration au travers d'un contacteur membranaire avec P_1 et P_2 les pressions en amont et aval de la zone de diffusion, c_1 et c_2 les concentrations en amont et aval de la zone de diffusion, δ l'épaisseur de la fibre, e_g et e_l l'épaisseur de la couche limite de diffusion respectivement de la phase gaz et de la phase liquide (Source : Nguyen, 2010)</i>	35
1.13	<i>Mode de fonctionnement des membranes</i>	37
1.14	<i>Schéma des différents types d'écoulements</i>	40
1.15	<i>Schéma des résistances en série</i>	41
1.16	<i>Gradient de concentration de l'espèce absorbée dans le cas d'une absorption gaz-liquide utilisant un contacteur membranaire (Source : Nguyen, 2010)</i>	41
1.17	<i>Diffusion des espèces au sein de la membrane microporeuse selon la taille des pores du matériau</i>	45
1.18	<i>Influence de la fraction de pores mouillées, β, sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane, k_m</i>	47
1.19	<i>Gradient de concentration dans une fibre composite</i>	48
1.20	<i>Schéma semi-développé des molécules alcanolamines utilisées</i>	56
1.21	<i>Représentation du contacteur membranaire utilisé pour la modélisation</i>	62
1.22	<i>Modèle de la surface libre de Happel</i>	63
2.1	<i>Photos MEB du LGC de certaines des fibres utilisées</i>	68

2.2	Schéma d'un module membranaire	68
2.3	Deux des contacteurs membranaires utilisés durant la thèse	69
2.4	Schéma du montage expérimental d'absorption-désorption continu au CEP	73
2.5	Montage CEP	74
2.6	Schéma du montage expérimental d'absorption du CO ₂ au LRGP	74
2.7	Montage LRGP	75
2.8	Effet de la vitesse de passage gaz sur l'efficacité de captage, exemple d'exploitation de résultats, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$	78
2.9	Problème d'encollage des fibres dans le module	79
2.10	Problème de bullage	79
2.11	Problème de mouillage, vue de la sortie gaz du module	79
2.12	Reproductibilité des essais, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01$ m.s ⁻¹ , CO ₂ 15%vol.	81
3.1	Effet de la vitesse gaz sur le flux de CO ₂ transféré, module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01$ m.s ⁻¹ , MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol.	86
3.2	Effet de la vitesse gaz sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01$ m.s ⁻¹ , MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol.	87
3.3	Effet de la vitesse liquide sur le flux de CO ₂ transféré, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol.	88
3.4	Effet de la vitesse liquide sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol.	88
3.5	Effet de la fraction volumique de CO ₂ sur le flux de CO ₂ transféré, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass.	89
3.6	Effet de la fraction volumique de CO ₂ sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass.	89
3.7	Mesures de pertes de charge gaz en régime permanent, module PTFE, $\varphi = 0,60$, N ₂ 100%vol.	91
3.8	Effet de la fraction massique de MEA dans la phase liquide sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,13$, $u_l = 1,28 \cdot 10^{-3}$ m.s ⁻¹ , CO ₂ 15%vol., $u_g = 0,03$ m.s ⁻¹	92
3.9	Evolution de la viscosité de la phase liquide avec la fraction massique de MEA à 295 K	92
3.10	Mesures de pertes de charge liquide, module PTFE, $\varphi = 0,13$, $u_l = 1,28 \cdot 10^{-3}$ m.s ⁻¹	93
3.11	Effet de la vitesse gaz sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., $u_l = 0,006$ m.s ⁻¹ , CO ₂ 5%vol.	95
3.12	Effet de la vitesse liquide sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol.	96
3.13	Effet de la fraction volumique de CO ₂ sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 20%mass., $u_l = 0,017$ m.s ⁻¹	96
3.14	Effet de la vitesse de passage gaz sur le flux de CO ₂ transféré, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., $u_l = 0,006$ m.s ⁻¹ , CO ₂ 5%vol.	97
3.15	Effet du taux de remplissage du module sur l'efficacité de captage, module Oxyplus, MEA 30%mass., CO ₂ 5%vol., $u_g = 1,05$ m.s ⁻¹	98
3.16	Effet des vitesses de passage gaz et liquide, de la composition gaz sur l'efficacité de captage des fibres PP-PTMSP, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass.	100
3.17	Comparaison de la stabilité de l'efficacité de captage à long terme, MEA 30%mass., $Q_l = 3$ mL.min ⁻¹ , CO ₂ 15%vol., $Q_g = 100$ mL.min ⁻¹	102

3.18	<i>Etude de la stabilité à long terme du flux de CO₂ transféré, MEA 30%mass., Q_l= 3 mL.min⁻¹, CO₂ 15%vol., Q_g= 100 mL.min⁻¹</i>	103
3.19	<i>Effet du séchage sous vide sur la réversibilité du mouillage des membranes, MEA 30%mass., Q_l= 3 mL.min⁻¹, CO₂ 15%vol., Q_g= 100 mL.min⁻¹</i>	104
4.1	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, Module PTFE, $\varphi= 0,60$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	109
4.2	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass., u_l= 1,0 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,60$ et u_l= 1,7 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,13$</i>	110
4.3	<i>Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, u_l= 5,0 10⁻³ m.s⁻¹, CO₂ 5%vol., $\varphi= 0,18$</i>	111
4.4	<i>Représentation des conditions aux limites du modèle 1D</i>	114
4.5	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D, $\varphi= 0,60$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	115
4.6	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D, u_l= 1,0 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,60$ et u_l= 1,7 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,13$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	115
4.7	<i>Evolution du facteur d'accélération dans la phase liquide avec la longueur des fibres, Module PTFE, $\varphi= 0,60$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass., u_l= 0,05 m.s⁻¹</i>	116
4.8	<i>Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 1D, u_l= 5,0 10⁻³ m.s⁻¹, CO₂ 5%vol., $\varphi=0,18$</i>	116
4.9	<i>Représentation des conditions aux limites du modèle 1D-2D</i>	119
4.10	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D-2D, $\varphi= 0,60$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	119
4.11	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du 1D-2D, u_l= 1,0 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,60$ et u_l= 1,7 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,13$ CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	120
4.12	<i>Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 1D-2D, u_l= 5,0 10⁻³ m.s⁻¹, CO₂ 5%vol., $\varphi= 0,18$</i>	120
4.13	<i>Conditions aux limites du modèle 2D, cas du liquide circulant à l'intérieur des fibres et du gaz côté calandre</i>	121
4.14	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D, $\varphi= 0,60$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	122
4.15	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D, u_l= 1,0 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,60$ et u_l= 1,7 10⁻² m.s⁻¹ pour $\varphi= 0,13$, CO₂ 15%vol., MEA 30%mass.</i>	122
4.16	<i>Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 2D, u_l= 5,0 10⁻³ m.s⁻¹, CO₂ 5%vol., $\varphi=0,18$</i>	123
4.17	<i>Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D-T, MEA 30%mass., $\varphi= 0,60$</i>	124
4.18	<i>Ordre de grandeur des valeurs de k_m disponibles dans la littérature</i>	127
4.19	<i>Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats modélisés, MEA 30%mass., u_l= 1,0 10⁻² m.s⁻¹</i>	127
4.20	<i>Estimation de k_m par la méthode de « Wilson Plot » pour u_g= 0,04 m.s⁻¹, Module PTFE, MEA 30%mass., CO₂ 15%vol., $\varphi= 0,13$</i>	129
4.21	<i>Estimation de k_m par la méthode de « Wilson Plot » pour u_l= 0,07 m.s⁻¹, Module PTFE, MEA 30%mass., CO₂ 15%vol., $\varphi= 0,13$</i>	129
4.22	<i>Evaluation du potentiel de prédiction des différentes approches pour k_m= 2,03 10⁻⁴ m.s⁻¹, Module PTFE, $\varphi= 0,60$, u_l= 0,01 m.s⁻¹</i>	130

4.23	<i>Evaluation du potentiel de prédiction des différentes approches pour $k_m = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$</i>	130
4.24	<i>Distibution de taille des pores de la membrane, $SD_{log} = 1 \mu\text{m}$</i>	131
4.25	<i>Effet du taux de mouillage et de la réaction chimique au sein des pores sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane</i>	132
4.26	<i>Effet de la pression transmembranaire sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane ajustée pour chaque jeu de conditions opératoires, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass.</i>	134
5.1	<i>Profil de concentration selon la position axiale, échelle laboratoire, $\alpha^{in} = 0,000$, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 15%mass. en entrée du module</i>	139
5.2	<i>Profil de concentration selon la position axiale, échelle industrielle, $\alpha^{in} = 0,242$ et $\alpha^{out} = 0,485$, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 15%mass. en entrée du module</i>	140
5.3	<i>Effet du coefficient de partage sur l'efficacité de captage avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$</i>	141
5.4	<i>Effet du coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m) sur l'efficacité de captage avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$</i>	141
5.5	<i>Effet du coefficient de transfert de matière sur le facteur d'intensification, liquide côté lumen, modèle 1D, MEA 30%mass., CO_2 15%vol.</i>	142
5.6	<i>Effet du coefficient de transfert de matière sur le facteur d'intensification, liquide côté calandre, modèle 1D, MEA 30%mass., CO_2 15%vol.</i>	143
5.7	<i>Détermination des facteurs d'intensification prédits par le modèle 1D, MEA 30%mass., $\alpha^{in} = 0,242$ et $\alpha^{out} = 0,485$</i>	144
5.8	<i>Performances de captage des mélanges d'alcanolmines, Module Oxyplus $\varphi = 0,18$, $u_l = 0,0006 \text{ m.s}^{-1}$</i>	164
5.9	<i>Simulation des résultats obtenus avec un fort taux de charge de la MEA avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., $Q_l = 3 \text{ mL/min}$</i>	191
5.10	<i>Simulation des résultats obtenus pour différentes compositions de la phase gaz avec le modèle 1D-2D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$</i>	192
5.11	<i>Simulation des résultats obtenus avec un fort taux ed charge de la MEA avec le modèle 1D-2D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., $Q_l = 3 \text{ mL/min}$</i>	192
5.12	<i>Simulation des résultats obtenus pour différentes compositions de la phase gaz avec le modèle 2D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$</i>	193
5.13	<i>Simulation des résultats obtenus avec un fort taux de conversion de la MEA avec le modèle 2D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., $Q_l = 3 \text{ mL/min}$</i>	193

Liste des tableaux

1.1	Revue bibliographique du mouillage des membranes par la phase liquide	38
1.2	Expressions des nombres de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et de Sherwood (Sh) dans la phase gaz	43
1.3	Revue bibliographique des coefficients de transfert de matière dans la membrane	45
1.4	Expressions des nombres de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et de Sherwood (Sh) dans la phase liquide	49
1.5	Constantes cinétiques du système H ₂ O-MEA-CO ₂	53
1.6	Constantes cinétiques du système MDEA-CO ₂	54
1.7	Coefficients de la loi de Henry adimensionnalisés à 295 K et 2 bar	59
1.8	Etat de l'art de la modélisation du transfert de matière dans un contacteur mem- branaire	64
2.1	Paramètres géométriques des modules microporeux	69
2.2	Paramètres géométriques des fibres composites n°1, modules Oxyplus	70
2.3	Paramètres géométriques des fibres composites n°2, support PP	70
2.4	Paramètres géométriques des fibres composites n°3, support PES	71
2.5	Propriétés physico-chimiques principales de la MEA (Source : CSST ; Cadours, 1998)	71
2.6	Propriétés physico-chimiques principales de la MDEA (Source : CSST ; Cadours, 1998)	72
2.7	Propriétés physico-chimiques principales de la TETA (Source : CSST)	72
2.8	Fraction d'alcanolamine en solution aqueuse	73
2.9	Appareillage utilisé sur les montages expérimentaux	76
2.10	Conditions opératoires	77
2.11	Répétabilité de l'Infra-Rouge	80
2.12	Erreur relative sur les expérimentations réalisées sur le montage LRGP	82
2.13	Répétabilité du chromatographe	82
2.14	Erreur relative sur les résultats expérimentaux des fibres composites obtenus sur le montage CEP	83
2.15	Reproductibilité des expérimentations menées sur le montage CEP	83
3.1	Paramètres géométriques des modules PTFE	86
3.2	Paramètres géométriques du module Oxyplus de référence	94
3.3	Paramètres géométriques des modules de fibres Oxyplus de différentes compacités	98
3.4	Paramètres géométriques des autres modules de fibres composites	99
3.5	Paramètres géométriques des quatre modules testés	102
4.1	Comparaison des différentes approches de modélisation d'un contacteur membranaire	126
5.1	Caractéristique de la colonne d'absorption de référence	136

5.2	Facteurs d'intensification des fibres PTFE et Oxyplus pour des temps de contact courts	137
5.3	Evolution du facteur d'intensification	138
5.4	Hypothèses du modèle	171
5.5	Paramètres géométriques et opérationnels utilisés, caractéristiques physico-chimiques des phases et de la réaction chimique	172
5.6	Caractéristiques géométriques du module de fibres creuses	173
5.7	Hydrodynamique et transfert de matière en régime laminaire	174
5.8	Paramètres adimensionnels du transfert de matière avec réaction chimique	175
5.9	Flux molaire spécifique du gaz réactif	176
5.10	Flux de matière volumétrique spécifique du réactif de la phase gaz et des coefficients de transfert de matière	177
5.11	Ratio entre les flux de matière globaux spécifiques obtenus pour un écoulement liquide à l'intérieur et à l'extérieur des fibres	178
5.12	Système d'équations différentielles, définitions relatives	179
5.13	Définitions importantes relatives au système d'équations	180

Nomenclature

α	Taux de charge de la phase liquide	(-)
β	Fraction de pores mouillées de la membrane	(-)
δ	Epaisseur de la membrane	(m)
ϵ	Porosité de la membrane	(-) ou (%)
η	Efficacité de captage	(-) ou (%)
γ	Coefficient empirique de la méthode « Wilson Plot »	(-)
κ	Coefficient de Kozeny	(-)
λ	Coefficient de perte de charge	(-)
μ_g	Viscosité dynamique de la phase gaz	(Pa.s)
μ_l	Viscosité dynamique de la phase liquide	(Pa.s)
ρ_{CO_2}	Masse volumique du CO ₂	(kg.m ⁻³)
ρ_g	Masse volumique de la phase gaz	(kg.m ⁻³)
ρ_l	Masse volumique de la phase liquide	(kg.m ⁻³)
τ	Tortuosité de la membrane	(-)
φ	Taux de remplissage du module	(-)
ζ	Coefficient de Cussler	(-)

a	Aire interfaciale spécifique	(m ² .m ⁻³)
C	Capacité volumique du procédé	(mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
C _{CO₂,g}	Concentration en CO ₂ dans la phase gaz	(mol.m ⁻³)
C _{CO₂,g,int}	Concentration en CO ₂ à l'interface gaz-membrane	(mol.m ⁻³)
C _{CO₂,l}	Concentration en CO ₂ dans la phase liquide	(mol.m ⁻³)
C _{CO₂,l,int}	Concentration en CO ₂ à l'interface liquide-membrane	(mol.m ⁻³)
C _{CO₂,m}	Concentration en CO ₂ dans la membrane	(mol.m ⁻³)
C _{MEA,l}	Concentration de MEA dans la phase liquide	(mol.m ⁻³)
C _p	Capacité thermique	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
d _i	Diamètre interne des fibres	(m)
d _e	Diamètre externe des fibres	(m)
d _h	Diamètre hydraulique du module	(m)
d _{pore}	Diamètre des pores de la membrane	(m)
d _{pore,moy}	Diamètre moyen des pores de la membrane	(m)
D _g	Coefficient de diffusion du CO ₂ dans la phase gaz	(m ² .s ⁻¹)
D _m	Coefficient de diffusion du CO ₂ dans la membrane	(m ² .s ⁻¹)
D _l	Coefficient de diffusion du CO ₂ dans la phase liquide	(m ² .s ⁻¹)
D _{MEA}	Coefficient de diffusion de la MEA dans la phase li- quide	(m ² .s ⁻¹)
D _k	Coefficient de diffusion de Knudsen	(m ² .s ⁻¹)
e	Epaisseur de la couche limite de diffusion	(m)
E	Facteur d'accélération	(-)
E _∞	Facteur d'accélération infini	(-)
f	Coefficient de frottement	(-)
H _{rCO₂-MEA,l}	Enthalpie de réaction du CO ₂ et de la MEA dans la phase liquide	(J.mol ⁻¹)
H	Coefficient de la loi de Henry	(Pa.m ³ .mol ⁻¹)
Ha	Critère de Hatta	(-)
J _{CO₂}	Flux de CO ₂ transféré	(kg.m ⁻² .s ⁻¹) (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
kr	Constante cinétique de réaction	ou (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)
k _g	Coefficient de transfert de matière dans la phase gaz	(m.s ⁻¹)
k _{glob}	Coefficient de transfert de matière global	(m.s ⁻¹)
k _l	Coefficient de transfert de matière dans la phase li- quide	(m.s ⁻¹)
k _m	Coefficient de transfert de matière dans la membrane	(m.s ⁻¹)
k _{max}	Coefficient de transfert de matière maximal	(m.s ⁻¹)
K _g	Conductivité thermique de la phase gaz	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
K _l	Conductivité thermique de la phase liquide	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
K _m	Conductivité thermique de la membrane	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
I	Facteur d'intensification du procédé	(-)
L	Longueur des fibres	(m)

M	Masse molaire	(g.mol ⁻¹)
m	Coefficient de partage thermodynamique	(-)
P	Pression	(Pa)
ΔP	Perte de charge	(Pa)
ΔP_m	Pression transmembranaire	(Pa)
P_v	Pression de vapeur saturante	(Pa)
Perm	Coefficient de perméabilité de la membrane (1 Barrer = 3,348 10 ⁻¹⁹ kmol.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	(Barrer)
Q_g	Débit volumique de la phase gaz	(m ³ .s ⁻¹)
Q_l	Débit volumique de la phase liquide	(m ³ .s ⁻¹)
r	Coordonnée spatiale, sens radial	(-)
R	Constante des gaz parfaits	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R_{CO_2}	Cinétique de réaction entre le CO ₂ et la MEA	(mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
r_i	Rayon interne des fibres	(m)
r_c	Rayon interne de la calandre	(m)
r_e	Rayon externe des fibres	(m)
r_g	Rayon de surface libre de Happel	(m)
r_{pore}	Rayon moyen des pores de la membrane	(m)
r_w	Rayon de la partie mouillée de la membrane	(m)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
S_{cal}	Section de passage module vide	(m ²)
S_{ech}	Surface d'échange gaz-liquide du contacteur	(m ²)
S_g	Surface d'échange gaz-membrane du contacteur	(m ²)
S_l	Surface d'échange liquide-membrane du contacteur	(m ²)
S_m	Surface d'échange moyenne de la membrane	(m ²)
Sc	Nombre de Schmidt	(-)
Sh	Nombre de Sherwood	(-)
T	Température	(K)
T_g	Température de la phase gaz	(K)
T_l	Température de la phase liquide	(K)
T_m	Température de la membrane	(K)
u_g	Vitesse interstitielle de la phase gaz	(m.s ⁻¹)
u_l	Vitesse interstitielle de la phase liquide	(m.s ⁻¹)
v_g	Vitesse superficielle de la phase gaz	(m.s ⁻¹)
v_l	Vitesse superficielle de la phase liquide	(m.s ⁻¹)
w	Fraction massique	(-)
x	Fraction molaire	(-)
y	Fraction volumique	(-)
z	Coordonnée spatiale, sens axial	(-)

Abbréviations utilisées

Matériaux constituant les membranes

PES	PolyEtherSulfone
PP	PolyPropylène
PMP	PolyMéthylPentène
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PTMSP	Poly(1-TriMéthylSilyl-1-Propyne)
PvDF	PolyFluorure de vinylidène

Composés liquides et gazeux

AMP	2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol
CO ₂	Dioxyde de Carbone
CH ₄	Méthane
DEA	DiEthanolAmine
HO ⁻	Hydroxyde
H ₂	DiHydrogène
H ₂ O ou water	Eau
H ₂ S	Sulfure d'Hydrogène
MEA	MonoEthanolAmine
MDEA	MéthylDiEthanolAmine
N ₂	DiAzote
N ₂ O	Protoxyde d'Azote
Pz	Piperazine
RTILs	Liquides ioniques à température ambiante
SILMs	Liquides ioniques à tâches spécifiques
TETA	TriEthylène TétrAmine

Introduction Générale

Aujourd'hui, la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre est devenue l'un des objectifs principal des pays signataires du protocole de Kyoto : l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère induit une augmentation de la température moyenne à l'échelle mondiale. Or, le dioxyde de carbone, ou CO_2 , est l'un des principaux gaz à effet de serre présent dans notre atmosphère. Aussi, le protocole de Kyoto prévoit une réduction globale de 5,2% des émissions de CO_2 d'ici 2012 par rapport aux émissions de 1990.

En captant le CO_2 à la source, dès qu'il est émis, et en le piégeant ensuite dans des formations géologiques (veines de charbon inexploitable, aquifères salins, . . .) ; il serait alors envisageable de différer son rejet dans l'atmosphère à une période lors de laquelle l'utilisation des énergies fossiles serait dépassées et où les émissions de gaz à effet de serre n'atteindraient plus un seuil problématique.

D'après le GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat), cette technique pourrait traiter 20 à 40% des émissions mondiales de CO_2 d'ici à 2050 et contribuer à l'effort total de réduction des émissions d'ici à 2100 à hauteur de 10 à 15%.

La diminution des émissions de CO_2 est l'un des enjeux majeurs de ce nouveau siècle comme en témoigne le nombre d'études qui se sont développées durant cette dernière décennie. Au niveau national, plusieurs actions peuvent être citées :

- le Club CO_2 qui réunit de nombreux industriels et organismes de recherche publics. Il oriente les efforts de la recherche française sur le captage et la séquestration du CO_2 ;
- le projet CAPCO2 dont l'objectif est de tester deux voies de captage postcombustion en utilisant des matériaux de synthèse (hydroxyde double lamellaire Mg/Al , Mg/Fe , Zn/Al , Ni/Al , . . .) avec possibilité de régénération par la désorption du CO_2 sous forme de flux de gaz pur. Le but est de réduire l'énergie et les coûts nécessaires au captage du CO_2 par rapport aux procédés existants ;
- le projet CLC–MAT vise le développement de matériaux CLC (chemical looping combustion) en travaillant sur des formulations réactives et peu coûteuses pour l'optimisation du coût de captage du CO_2 ;
- le projet CO_2 –SUBLIM a pour but la validation du procédé de captage du CO_2 par anti-sublimation de fumées enrichies en dioxyde de carbone.

Au niveau européen de nombreux projets ont vu le jour ces dernières années :

- le projet CASTOR dont l’objectif est également le développement de technologies permettant le captage et le stockage de 10% des émissions européennes de CO₂ par un procédé de tour de lavage de gaz ;
- le projet DECARBIT, d’un budget de 15,5 M€, se focalise sur le développement du captage précombustion du CO₂. L’objectif est de permettre à des centrales électriques de ne plus émettre de CO₂ d’ici à 2020 avec un coût de captage maximum de 15 €/tonne de CO₂ captée ;
- le projet Inca-CO₂, devenu en 2008 une association, a pour objectif l’intégration des principales équipes de recherche en Europe afin de constituer une instance scientifique européenne de référence sur le captage et le stockage géologique du CO₂ ;
- le projet ENCAP, d’un budget de 22 Me, étudie le développement de technologies de captage précombustion du CO₂ dans des centrales thermiques. L’objectif visé est un taux de captage de 90% et une réduction de moitié des coûts actuels.

Au niveau international, plusieurs projets ont aussi été développés :

- le programme IEA-GHG fait des évaluations technico-économiques des technologies de réduction des gaz à effet de serre. Il coordonne plusieurs réseaux internationaux de recherche sur le captage du CO₂, la bio-fixation, les risques associés, le monitoring et les gaz à effet de serre autre que le CO₂ ;
- le CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum) mis en place par les Etats-Unis, repose sur la coopération internationale pour promouvoir la recherche et le développement dans les domaines du captage, du transport et du stockage du CO₂.

Le captage du CO₂

Le captage du CO₂ représente aujourd’hui environ 80% du coût global de la chaîne de traitement et constitue un enjeu technologique et économique considérable. Seules les émissions industrielles concentrées provenant de centrales thermiques, de cimenteries, d’usines sidérurgiques, de raffineries ou d’installations pétrochimiques pourraient être captées, elles sont responsables de plus d’un tiers des émissions. Cependant, ces fumées de combustion ne contiennent en moyenne que 3 à 15%vol. de CO₂. Il faut donc isoler ce CO₂ afin de réduire les coûts (transport & stockage) mais également d’optimiser l’espace.

Plusieurs techniques (cf. figure 1) de séparation du CO₂ des fumées sont déjà au point :

- le captage postcombustion extrait le CO₂ dilué des fumées de combustion ;
- le captage oxycombustion permet de produire une fumée concentrée à 90% en CO₂ grâce à une combustion à l’oxygène pur ;
- le captage précombustion qui vise à extraire le CO₂ à la source en transformant, avant usage, le combustible fossile en un gaz de synthèse.

Dans tous les cas, le CO₂ capté est ensuite déshydraté et comprimé avant d’être transporté vers son lieu stockage soit par bateau, soit par pipeline dans un réseau qui reste à développer.

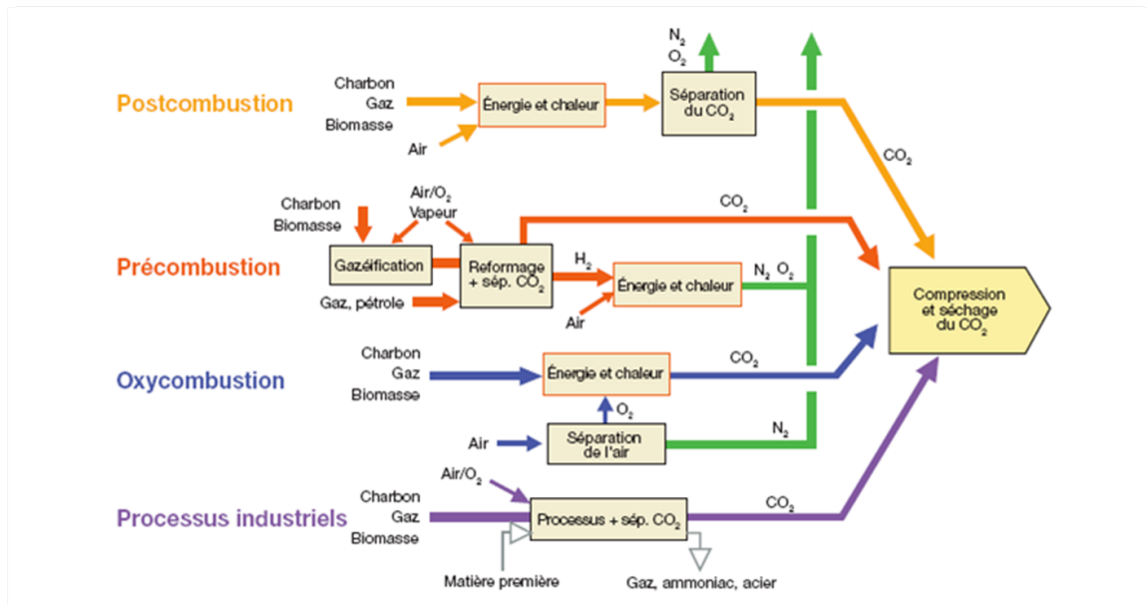


FIGURE 1 – Filières de séparation et d'enrichissement en CO₂ des émissions des centrales énergétiques ou des procédés industriels à grande échelle (Source : Metz et al., 2005)

Le captage postcombustion du CO₂

Le captage postcombustion (cf. figure 2) permet d'extraire le CO₂ dilué des fumées de combustion. Le procédé s'intègre sans qu'il soit nécessaire d'apporter de grandes modifications aux installations existantes puisque le captage se fait à la sortie des cheminées de combustion. Cependant, celles-ci émettent de grands volumes de fumées à basse pression et faible concentration en CO₂ ce qui représentent des conditions peu favorables. Ainsi, le captage du CO₂ des fumées nécessite l'installation d'équipements encombrants, coûteux et grands consommateurs d'énergie. Le coût de revient est d'environ 40 € la tonne de CO₂ captée.

Les fumées sont récupérées à pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ est donc faible et la concentration de l'ordre de 3 à 15% vol. selon le type de centrale thermique (gaz naturel ou charbon pulvérisé). Le procédé permet soit d'améliorer les technologies existantes de lavage par solvant, soit de mettre au point d'autres types de technologies : refroidissement et condensation, membranes de séparation, absorption. ... Le captage du CO₂ se fait généralement par absorption chimique, le plus souvent avec des alcanolamines.

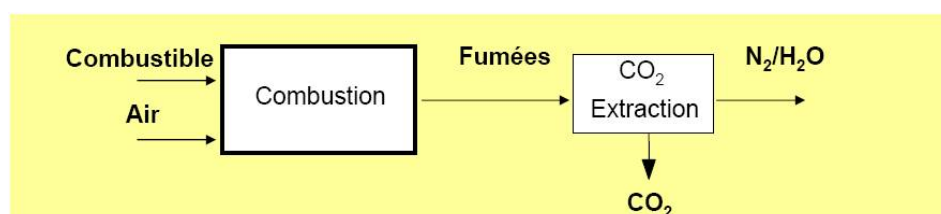


FIGURE 2 – Procédé de captage Postcombustion du CO₂ (Source : IFP, 2002)

A ce jour, les différents procédés de captage ne sont pas encore totalement aboutis et nécessitent toujours des développements et des améliorations (amélioration du transfert de matière, solvant moins couteux en énergie pour la régénération mais offrant les mêmes performances de captage, ...). En 2005, il fallait multiplier par deux le coût de production d'électricité pour prendre en compte le coût de captage des gaz à effet de serre émis (GIEC, rapport spécial). Le procédé de captage postcombustion est un procédé particulièrement adapté aux centrales thermiques actuellement en service. Il s'agit toutefois d'un procédé coûteux du fait de la grande quantité d'énergie nécessaire pour la régénération de la phase liquide utilisée.

C'est dans l'objectif de limiter les coûts de captage, partie la plus onéreuse de la chaîne, que de nombreuses études sont menées. Des méthodes se sont développées (absorption chimique, cryogénie) tandis que d'autres ont été couplées pour limiter leurs inconvénients tout en gardant les avantages de chacune. La séparation membranaire et l'absorption sont ainsi très souvent associées pour capter le CO₂ (TNO, NTNU, GDF SUEZ, projet CESAR, projet CICADI, projet AMELIE...).

Séparation membranaire et absorption du CO₂

Une membrane est une barrière physique sélective de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression ou de concentration) va permettre ou pas le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. Les mécanismes de séparation d'un gaz par ce type de procédé sont liés à des phénomènes de diffusion. L'espèce diffusante doit être mobile dans le matériau qui constitue la membrane.

Les membranes sont très généralement assemblées sous forme de fibres creuses et encollées aux extrémités dans un carter afin de former un contacteur membranaire également appelé module.

L'association séparation membranaire-absorption possède les avantages à la fois du contacteur membranaire (grande aire interfaciale, contrôle indépendant des débits gaz et liquide, pas d'entraînement des phases, facilité de mise en œuvre,...) et de l'absorption (sélectivité et force motrice élevée du transfert de matière).

Des projets, notamment nationaux et européens, ont vu le jour ces dernières années et traitent spécifiquement le cas des membranes pour la séparation gaz-liquide :

- Le projet CESAR, d'un budget de 6 Me est la suite du projet CASTOR qui se terminait en 2009. L'objectif de CESAR était de faire progresser le développement de la technologie de captage postcombustion du CO₂, afin de proposer une solution rentable à la fois pour les nouvelles centrales électriques de grande taille et pour les centrales déjà existantes, responsables de la majeure partie des émissions de CO₂ anthropique (5000 centrales électriques dans le monde émettent environ 11 GtCO₂/an) ;
- Le projet NANOGLOWA, d'un budget d'environ 13 Me se terminant en 2011, vise à élaborer des méthodes de captage du CO₂ plus efficaces et moins coûteuses. Le groupe mène des recherches sur les membranes en carbone, les membranes « arbre d'eau » (développé par KEMA), les membranes polymères, les membranes fixed-site-carrier (membranes possédant sur certains sites des porteurs de charges) et les membranes céramiques. Les membranes développées doivent d'ici la fin du projet être utilisées dans les centrales électriques pour le captage postcombustion et précombustion du CO₂.

De nombreuses études de captage du CO_2 par séparation membranaire ont vu et voient toujours le jour grâce au potentiel d'intensification du transfert du procédé. Les études menées concernent principalement des études à l'échelle laboratoire. Chacune de ces études confirment le potentiel de captage des procédés par séparation membranaire. Cependant, aucune de ces recherches n'évalue, à notre connaissance, le facteur d'intensification du procédé par séparation membranaire par rapport au procédé de référence : la colonne d'absorption. Or, ce facteur d'intensification est le paramètre clé de la pertinence d'un procédé.

La question principale qui se pose est donc de savoir quel est le potentiel d'intensification du procédé de captage du CO_2 par séparation membranaire ? Comment évolue-t-il durant l'utilisation du module membranaire et quelle valeur maximale peut-il atteindre ?

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Contexte de l'étude : Le captage du CO₂

1.1.1 Le captage du CO₂ en quelques chiffres

L'eau, le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) et l'ozone (O₃) sont les principaux gaz à effet de serre présents naturellement dans l'atmosphère ou produits industriellement. A ceux-ci s'ajoutent les gaz fluorés (chlorofluorocarbures ou CFC, hydrochlorofluorocarbure ou HCFC...) produits industriellement.

Mais, le CO₂ est le principal gaz polluant généré par l'activité humaine et donc le principal responsable de l'augmentation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'AIE (Agence Internationale de l'Energie) et le GIEC ont établi que le réchauffement climatique observé durant le dernier siècle (0,74°C) est directement liée à l'augmentation des émissions de CO₂ (cf. figure (1.1)).

La réduction des émissions de CO₂ anthropiques est donc un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle alors que les émissions ne cessent d'augmenter (nouveau record en 2010 : 30,6 Gigatonnes). L'objectif est de taille puisque l'installation de procédés de captage à l'échelle industrielle ne se fera pas sans la mise au point d'un procédé à la fois performant et économique.

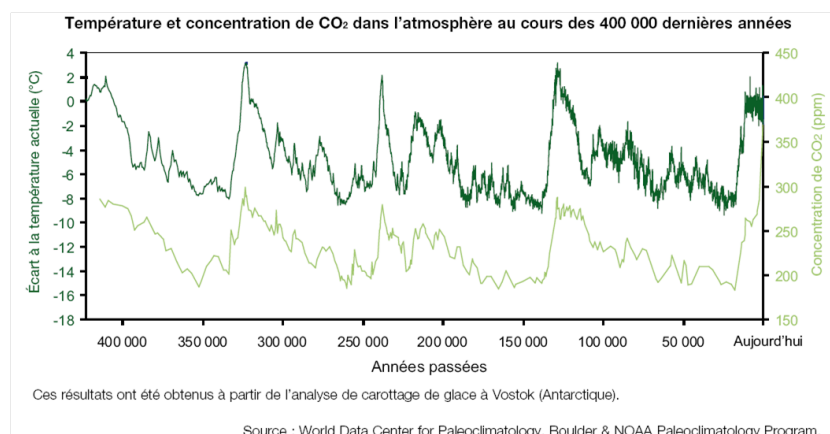


FIGURE 1.1 – Evolution des émissions de CO₂ et des températures à l'échelle mondiale

1.1.1.1 Quelles sont les principales sources d'émissions du CO₂ ?

La figure (1.2) présente les émissions de CO₂ en France en 2009 pour chaque secteur. Il apparaît que le transport est à lui seul responsable de plus de 30% des émissions tandis que plus de 40% sont uniquement dues aux secteurs de l'industrie et de l'énergie.

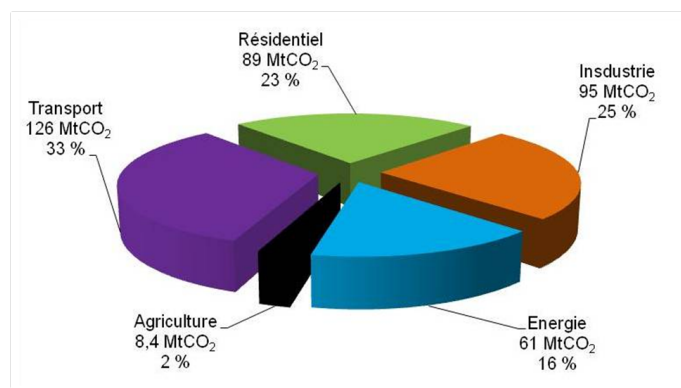


FIGURE 1.2 – Répartition par secteur des émissions de CO₂ en France en 2004 (Sources : CITEPA)

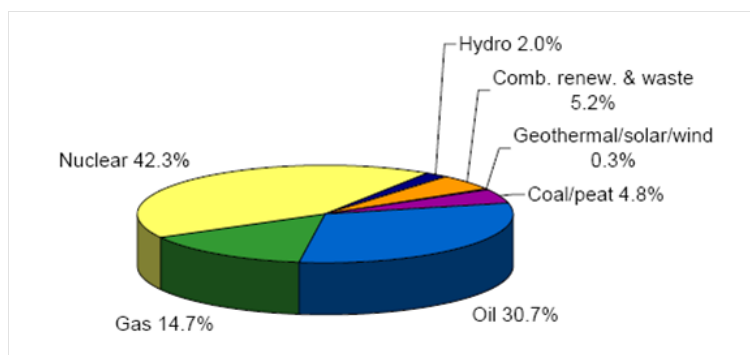


FIGURE 1.3 – Mix énergétique en France en 2008 (Source : AIE)

La figure (1.3) montre la part de chacune des sources d'énergie intervenant en France en 2008. Ainsi, plus de 50% de notre secteur énergétique est responsable de l'émission de CO₂ (déchets, charbon, pétrole et gaz naturel).

1.1.1.2 Les objectifs fixés pour réduire les émissions de CO₂

Le protocole de Kyoto signé en 1997 et entré en vigueur en 2005 prévoit la réduction d'au moins 5% des émissions de 6 gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC et SF₄) durant la période 2008-2012 par rapport à leur niveau en 1990.

Ce protocole constitue un premier pas et depuis d'autres initiatives ont été mises en place :

- les sommets de Copenhague et de Cancun (2010) prévoient la stabilisation de l'augmentation de la température moyenne à 2°C d'ici à 2100, l'aide de la part des pays développés aux politiques climatiques des pays en développement et des engagements de la part des pays à réduire leurs émissions d'ici à 2020 ;
- les crédits carbone : des entreprises, des particuliers et des acteurs public peuvent acheter des crédits carbone correspondant à tout ou partie de leur émissions. C'est la compensation volontaire ;
- le conseil européen de mars 2007 a fixé des objectifs pour l'année 2020 : porter à 20% la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique, améliorer de 20% l'efficacité énergétique et réduire de 20% les émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2020.

Cependant, la réduction des émissions de gaz à effet de serre ne peut être envisagée que de deux manières : soit en fermant toutes les centrales électriques et en les remplaçant par de nouvelles avec système de captage intégré soit en adaptant les centrales actuellement en fonctionnement. Cette dernière proposition étant la moins coûteuse, elle est celle qui fait donc logiquement l'objet de nombreuses recherches.

1.1.2 Le captage postcombustion du CO₂

1.1.2.1 Absorption chimique du CO₂ dans une colonne d'absorption : Procédé de référence

Dans le cas du captage postcombustion, procédé le plus adapté au rétrofit des centrales électriques actuelles, la fraction volumique de CO₂ dans les fumées est comprises entre 3 et 15%. Le solvant chimique est préféré au solvant physique du fait d'une plus grande force motrice liée à la réaction chimique. La phase liquide traditionnellement considérée est une solution aqueuse à 30%mass. de MonoEthanolAmine (MEA).

La MEA est un composé extrêmement corrosif, sa concentration ne peut dépasser 40%mass. (Abu-Zahra et al., 2007) sans l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. C'est aussi une amine primaire extrêmement réactive vis-à-vis du CO₂ ($\Delta H_r = 84,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette importante réactivité (1000 fois supérieure à celle d'une amine tertiaire) permet d'assurer la force motrice nécessaire au transfert de matière, elle permet également de limiter la quantité de solvant.

La réaction entre la MEA et le CO₂ est réversible par apport de chaleur, permettant ainsi une utilisation continue du solvant. Néanmoins, du fait de la grande réactivité entre les deux composés, la régénération est très consommatrice d'énergie.

Cependant, la MEA réagit aussi avec les SO_x, les NO_x et l'O₂ présents en faibles quantités dans les fumées ($\leq 10\%$ vol.). Or, les produits de dégradation ainsi formés ne sont pas détruits lors de la régénération de la phase liquide.

Traditionnellement, le procédé considéré pour mettre en contact la phase liquide et les fumées issues de la combustion est la colonne d'absorption (cf. figure (1.4)). Elle est munie d'un garnissage qui permet d'augmenter l'aire interfaciale d'échange gaz-liquide (surface d'échange par volume de réacteur) et ainsi d'améliorer le transfert de matière.

La régénération est réalisée dans une colonne de désorption ou de régénération également appelée stripper (cf. figure (1.4)).

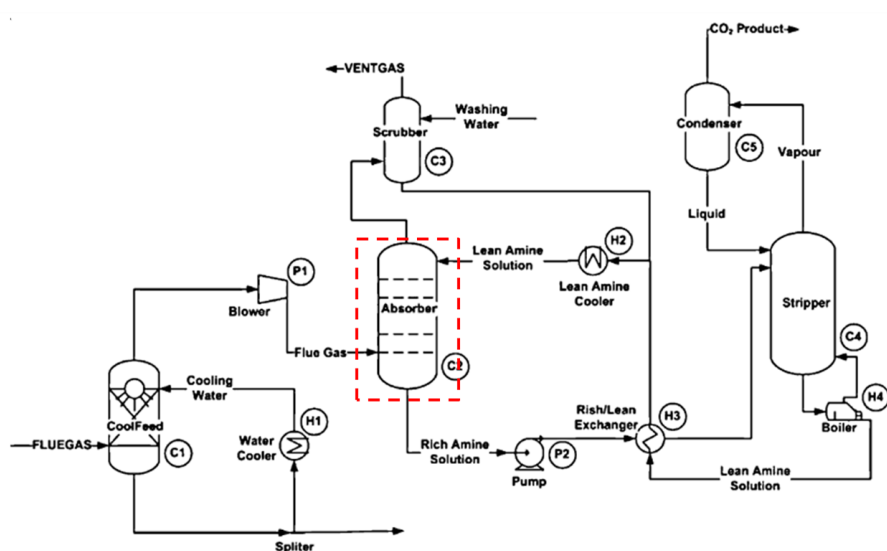


FIGURE 1.4 – Schéma d'un procédé de captage du CO_2 par absorption chimique dans une colonne d'absorption (Source : Abu-Zhara et al., 2007)

Les fumées sont préalablement refroidies avant d'entrer dans la colonne d'absorption. Elle sont ainsi mises en contact avec la phase liquide s'écoulant à contre courant depuis la tête vers le pied de la colonne. La température, lors de l'absorption, est comprise entre 40 et 60°C. La réaction chimique ayant lieu entre le CO_2 et la MEA est exothermique et induit un gradient de température pouvant atteindre 10°C entre les deux extrémités de la colonne.

La phase liquide enrichie est d'abord envoyée dans un échangeur de chaleur où elle est préchauffée par la phase liquide régénérée. Elle est ensuite envoyée dans la colonne de régénération où l'apport de chaleur (température comprise entre 100 et 120°C) et de vapeur d'eau permet d'inverser la réaction chimique.

Le flux de vapeur d'eau et de CO_2 sortant de la colonne de régénération est condensé et recyclé. Le flux de CO_2 obtenu en sortie de la colonne de régénération est pur et sec, prêt à être compressé et transporté vers son lieu de stockage.

Ce procédé de captage par absorption chimique dans une colonne de lavage permet d'obtenir un flux de CO_2 d'une grande pureté pour le stockage mais nécessite un volume d'installation important du fait de la faible aire interfaciale mise en place par le garnissage (typiquement $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$; Tobiesen et al., 2007). Wang et al. (2010) ont rapporté que l'installation mise en place dans le cadre du projet CO2CRC nécessite une colonne de 28 m de hauteur permettant de capter 50 tonnes de CO_2 par jour. Le pilote de Esbjerg construit dans le cadre du projet CASTOR a une colonne d'absorption de 17 m de haut capable de traiter un débit de fumées de $5000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

En plus d'un volume d'installation très important, d'autres problèmes liés au contact direct entre les deux phases et aux conditions opératoires sont également rencontrés :

- l'engorgement ;
- la formation de mousse ;
- le pleurage.

Il est possible de s'affranchir de ces problèmes de fonctionnement en remplaçant la colonne d'absorption par un contacteur membranaire (cf. figure (1.5)). La séparation physique des deux phases permet alors un contrôle indépendant de chacune d'elle tout en maintenant la force motrice liée à la réaction chimique.

Les procédés membranaires sont des procédés d'intensification du transfert de matière. En tant que procédé d'intensification, leur premier avantage vient du volume d'installation nécessaire qui est plus faible que celui d'une colonne d'absorption grâce à une aire interfaciale plus importante ($1000 \text{ à } 5000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$).



FIGURE 1.5 – Exemple d'une installation de contacteurs membranaires (ultrafiltration) à l'échelle industrielle pour la production de fromages frais (Source : Tecnal)

Les fibres généralement utilisées pour le captage du CO_2 sont microporeuses et hydrophobes, leur utilisation est très bien représentée dans la littérature. Néanmoins, ces matériaux bien que permettant un flux de transfert de matière important sont sensibles à la nature de la phase liquide. En effet, l'entrée de la phase liquide dans les pores de la membrane induit une diminution des performances du procédé. Dans le cas de l'absorption du CO_2 par une phase liquide, l'utilisation de fibres creuses denses est proscrite bien que permettant d'éliminer le problème de mouillage. Ces matériaux très épais ne permettent pas le passage d'un flux de transfert de matière suffisamment important.

La limitation de l'entrée de la phase liquide dans les fibres apparaît donc comme l'un des enjeux majeurs permettant d'envisager une utilisation industrielle de ce procédé.

Par ailleurs, la MEA est un composé extrêmement corrosif vis-à-vis des unités d'absorption classique. Sa fraction massique est donc réduite à 30% afin d'éviter l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion et donc de restreindre les coûts opératoires. Mais, cette fraction maximale limite également la cinétique de réaction et donc la force motrice.

Contrairement aux colonnes d'absorption, les matériaux constituant les modules membranaires sont choisis pour leur inertie vis-à-vis des phases gaz et liquide rencontrées. Ceux-ci permettent d'avoir un degré de liberté supplémentaire par rapport aux colonnes d'absorption puisque la composition de la phase liquide n'est plus imposée.

1.2 Les contacteurs membranaires

1.2.1 Présentation générale

L'utilisation de contacteurs membranaires gaz-liquide permet de combiner les avantages de l'absorption chimique et de la membrane. Cette dernière assure entre autre une facilité de mise en oeuvre et une compacité de l'installation.

Bien que la phase gaz soit séparée de la phase liquide physiquement, le transfert de matière reste possible (cf. figure (1.6)). Pour cela, l'espèce diffusante doit être mobile dans le matériau qui constitue la membrane. La migration s'opère sous l'effet d'un gradient de pression ou de concentration à travers la membrane. De plus, l'aire interfaciale développée par le procédé est précisément connue car la surface d'échange est assurée par l'une des surfaces de la membrane, elle est de 2 à 10 fois plus grande que celle des colonnes.

Dans le cas de la séparation gaz-liquide, les membranes sont généralement constituées d'un polymère microporeux. Ce type de matériau associé à un remplissage des pores par le gaz permet d'obtenir des flux de transfert de matière très importants.

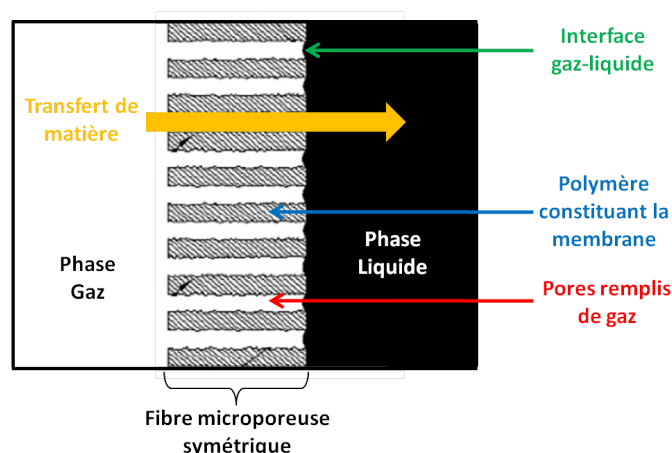


FIGURE 1.6 – Schéma du transfert de matière, cas de la séparation gaz-liquide par fibres microporeuses

Le contacteur membranaire peut être assemblé de deux manières différentes. Soit les membranes utilisées sont des fibres creuses, auquel cas celles-ci sont encollées aux extrémités dans un carter cylindrique. Soit il s'agit de membranes planes, celles-ci sont alors assemblées par couches successives. La figure (1.7) présente de manière schématique ces deux types de modules membranaires.

La géométrie fibre creuse est très souvent préférée à la géométrie plane car elle permet le développement d'une surface d'échange plus grande dans un volume plus petit.

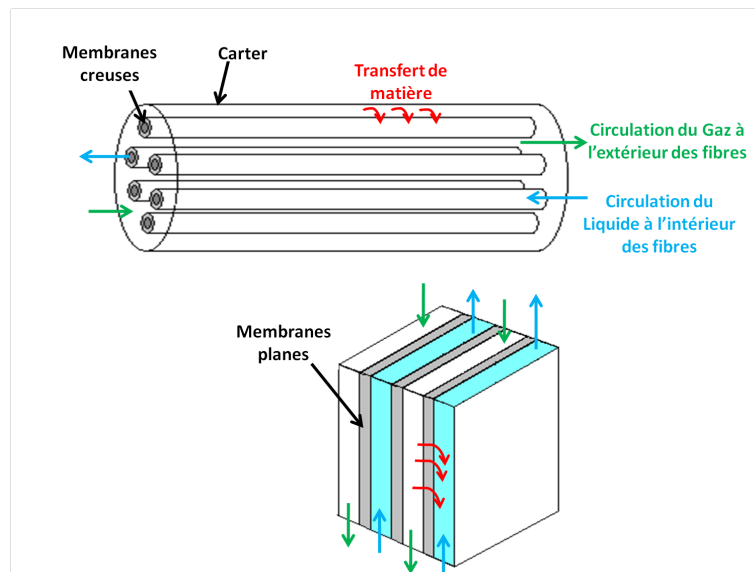


FIGURE 1.7 – Schéma de deux types de contacteurs membranaires, à fibres creuses (en haut) et à membranes planes (en bas)

1.2.2 Différents types de membranes

Dans le cas d'un contacteur membranaire gaz-liquide, les membranes utilisées sont généralement organiques (car moins onéreuses). Il en existe différents types (cf. figure (1.8)) répartis en deux familles :

- les membranes symétriques :
 - les membranes microporeuses : elles sont constituées d'un seul matériau polymère poreux. La porosité est équivalente sur toute l'épaisseur de la membrane ;
 - les membranes denses : elles sont constituées d'un matériau polymère non poreux ;
- les membranes asymétriques :
 - les membranes homogènes : elles sont constituées d'un seul matériau poreux mais dont la porosité varie avec l'épaisseur de la membrane. Deux parties se distinguent, la peau et le support. La peau est la partie la plus fine dont la porosité est la plus faible ;
 - les membranes composites : elles sont constituées de deux matériaux différents, un support poreux et une peau dense.

Contrairement aux fibres denses et aux fibres composites pour lesquelles le choix de la membrane est effectué en fonction des propriétés de la peau dense et notamment à sa capacité à se laisser traverser par l'espèce captée (propriété de perméabilité), les fibres microporeuses ne sont pas sélectives et servent uniquement à établir une surface d'échange constante entre le gaz et le liquide. La sélectivité est assurée par la phase liquide.

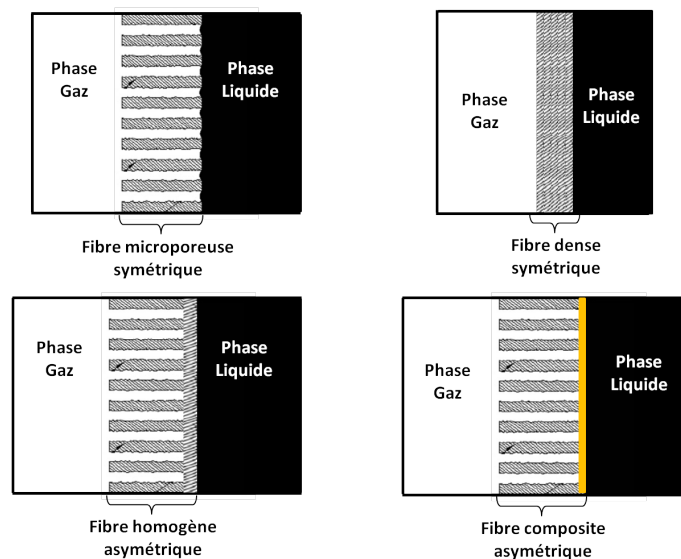


FIGURE 1.8 – Schéma des différents types de membranes disponibles

Dans le cas de l'absorption gaz-liquide à travers un contacteur membranaire, les fibres généralement utilisées sont des fibres symétriques microporeuses dont les pores sont remplis par le gaz. Cette configuration permet l'obtention d'un flux de transfert de matière plus important qu'avec les autres types de fibres. Cependant, le maintien de l'interface gaz-liquide à l'entrée des pores de la membrane nécessite le contrôle précis des pressions de chacune des deux phases.

1.2.3 Choix du matériau

Le choix du polymère constituant la membrane est un des paramètres clé de la conception d'une unité de contacteur membranaire. Ce choix est directement lié à la durée de vie du procédé. Quelle que soit l'utilisation qui en est faite, la membrane est toujours choisie pour une ou plusieurs des propriétés suivantes :

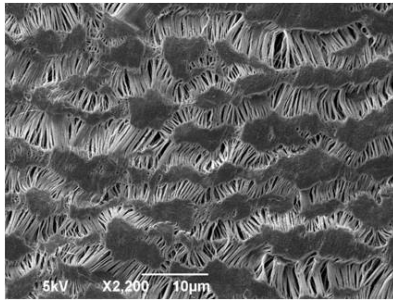
- sa résistance chimique ;
- sa résistance thermique ;
- sa résistance mécanique.

Ainsi, le polymère constituant la membrane est choisi pour :

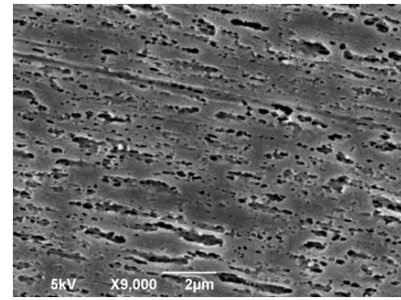
- sa perméabilité : sa capacité à se laisser traverser par une espèce. Cette propriété est surtout importante lorsque les membranes utilisées sont des fibres denses ou des fibres composites ;
- son inertie vis-à-vis des fluides en contact : absence de réaction chimique entre le polymère et chacune des phases ;
- sa résistance mécanique ;

- sa résistance au mouillage : sa capacité à limiter l'entrée du liquide dans ses pores. Cette propriété est liée à l'hydrophobicité du matériau (cas de l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse d'alcanolamine).

Dans le cas de l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse d'amines, les matériaux classiquement utilisés sont le PolyPropylène (PP), le PolyFluorure de vinylidène (PvDF) et le PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE), (cf. figure (1.9)). Ces polymères sont hydrophobes et totalement inertes vis-à-vis de la phase liquide.



fibre PTFE, surface interne

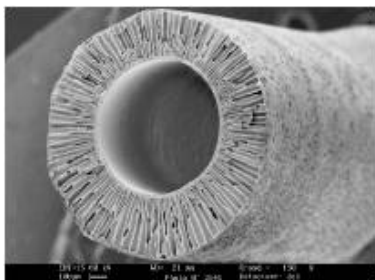


Fibre PP, surface interne

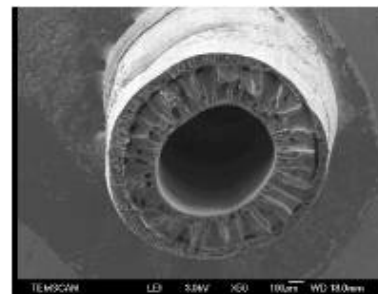
FIGURE 1.9 – Photos prises au MEB de fibres creuses microporeuses

Les fibres composites (cf. figure (1.10)) sont une alternative intéressante aux fibres microporeuses. Ce type de fibres présente une meilleure résistance au mouillage grâce à sa peau dense. Le polymère constituant la peau est sélectionné pour sa forte perméabilité vis-à-vis de l'espèce à capter. Ainsi, contrairement aux fibres microporeuses, l'utilisation de fibres composites pour l'absorption chimique gaz-liquide permet deux niveaux de sélectivité : un premier niveau dû à la peau dense et un second dû à la réaction entre le liquide et l'espèce diffusante.

Il existe deux configurations de fibres composites (cf. figure (1.10)) : l'une où la peau dense recouvre la paroi interne de la fibre et l'autre où la peau recouvre la paroi externe. La configuration d'écoulement (liquide intérieur ou extérieur) est imposé par l'emplacement de la peau dense.



Cas 1 : Peau dense interne



Cas 2 : Peau dense externe

FIGURE 1.10 – Deux cas de fibres composites (Remigy et Desclaux, 2007)

1.2.3.1 Résistance au mouillage

L'entrée de la phase liquide dans les pores de la membrane microporeuse correspond au phénomène de mouillage de la membrane. Ce phénomène est régi par l'équation de Laplace qui définit la pression de percée des fibres :

$$\Delta P = \frac{4 \sigma_L \cos(\theta)}{d_{pore,max}} \quad (1.1)$$

Avec σ_L la tension superficielle du liquide (N.m^{-1}), θ l'angle de contact entre la phase liquide et la membrane et $d_{pore,max}$ le diamètre maximum des pores de la membrane (m). ΔP est la pression de percée, elle correspond à la différence de pression entre la phase gaz et la phase liquide nécessaire à l'entrée du liquide dans les pores de la membrane.

Quand une membrane microporeuse est utilisée, une très légère surpression est appliquée côté liquide pour éviter tout problème de bullage. Cette différence de pression est également appelée pression transmembranaire et est différente de la perte de charge du module puisqu'elle correspond à la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane. Lorsque, la pression transmembranaire est supérieure ou égale à la pression de percée, le liquide entre dans les pores de la membrane.

Comme le montre l'équation de Laplace, il est possible d'augmenter cette pression de percée et donc d'améliorer la résistance au mouillage par :

- la diminution de la taille des pores de la membrane ;
- l'augmentation de l'angle de contact entre la membrane et la phase liquide. Pour cela, il faut augmenter la différence de polarité entre la phase liquide et le matériau constituant la membrane ;
- l'utilisation de liquides dont la tension superficielle est supérieure à celle de l'eau, par exemple les sels d'acides aminés. (tension de surface de la MEA non chargée = $68,2 \text{ mN.m}^{-1}$ à 295 K, tension de surface des sels d'acide aminés non chargés = $77,5 \text{ mN.m}^{-1}$ à 295 K et pour une concentration de $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-3}$, tension de surface de l'eau = $72,3 \text{ mN.m}^{-1}$ à 295 K).

Cependant, cette résistance n'est pas infinie et au bout d'un temps de contact suffisamment long entre le liquide et la membrane, celle-ci finira tout de même par être mouillée.

1.2.4 Avantages et inconvénients

Le premier avantage des contacteurs membranaires est la surface d'échange. Contrairement aux colonnes d'absorption, la surface d'échange est constante et facilement accessible. Cet avantage est lié à la séparation des phases et au contact indirect assuré par la membrane tout en s'affranchissant des problèmes traditionnels liés aux colonnes d'absorption (engorgement, formation de mousse, entraînement, pleurage). Ainsi, contrairement aux colonnes, l'utilisation d'un contacteur membranaire permet une plus grande liberté dans le choix des conditions opératoires et notamment des vitesses de passage de chacune des phases. Enfin, la surface d'échange constante permet un dimensionnement plus aisé du procédé à une échelle industrielle ou semi-industrielle.

Le contacteur membranaire associé à l'absorption chimique est un procédé d'intensification du transfert de matière par rapport au procédé d'absorption dans une colonne. Cette intensification est due à l'augmentation de l'aire interfaciale. Ainsi, là où une colonne d'absorption ne développe que $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (Tobiesen et al., 2007), un module membranaire développe une aire interfaciale comprise entre 1000 et 5000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (Gabelman et Hwang, 1999).

Néanmoins, comme tous procédés, l'association d'un contacteur membranaire et de l'absorption chimique présente des inconvénients. Outre les problèmes de mouillage, l'utilisation même d'une membrane est un inconvénient puisqu'elle constitue une résistance supplémentaire au transfert de matière. Or, cette résistance, qui dépend des conditions géométriques, est très loin d'être négligeable devant la résistance totale du transfert de matière :

- Résistance de la membrane : 22% de la résistance globale au transfert de matière (fibres PvDF ; Atchariyawut et al., 2007) ;
- Résistance de la membrane : 47% de la résistance globale au transfert de matière (fibres PvDF ; Khaisri et al., 2009) ;
- Résistance de la membrane : 43% de la résistance globale au transfert de matière (fibres PP ; Khaisri et al., 2009) ;
- Résistance de la membrane : 39% de la résistance globale au transfert de matière (fibres PTFE ; Khaisri et al., 2009).

1.2.5 Utilisation des membranes pour la séparation gaz-liquide à l'échelle industrielle

Il existe de nombreuses applications industrielles autres que le captage du CO_2 , où une phase gaz et une phase liquide sont séparées par une membrane (Gabelman et Hwang, 1999 ; Ho et Sirkar, 1992) :

- l'oxygénation du sang lors d'interventions chirurgicales ;
- la substitution d'un organe : la phase liquide est de l'eau et la phase gaz un mélange riche en CO_2 . L'oxygène de l'eau passe dans la phase gaz tandis que le CO_2 du gaz est transféré dans la phase liquide (cas de la branchie artificielle) ;
- la séparation sélective de gaz (CO_2/CH_4 , SO_2/air) ;
- la dépollution des zones fumeurs (bureaux, maisons) réduisant ainsi les émissions d'ammoniac, de formaldéhyde, de styrène... ;
- la pétrochimie : séparation des oléfines ;
- la production de boisson gazeuse : carbonatation des boissons, oxygénation de la bière pour améliorer la conservation des arômes.

1.2.6 Modélisation du fonctionnement des contacteurs membranaires

Lors de l'absorption gaz-liquide dans un module membranaire, le transfert de matière se fait dans trois zones successives : la phase gaz, la membrane et enfin le liquide. La figure (1.11) présente un schéma de circulation des fluides dans un contacteur membranaire à fibres creuses.

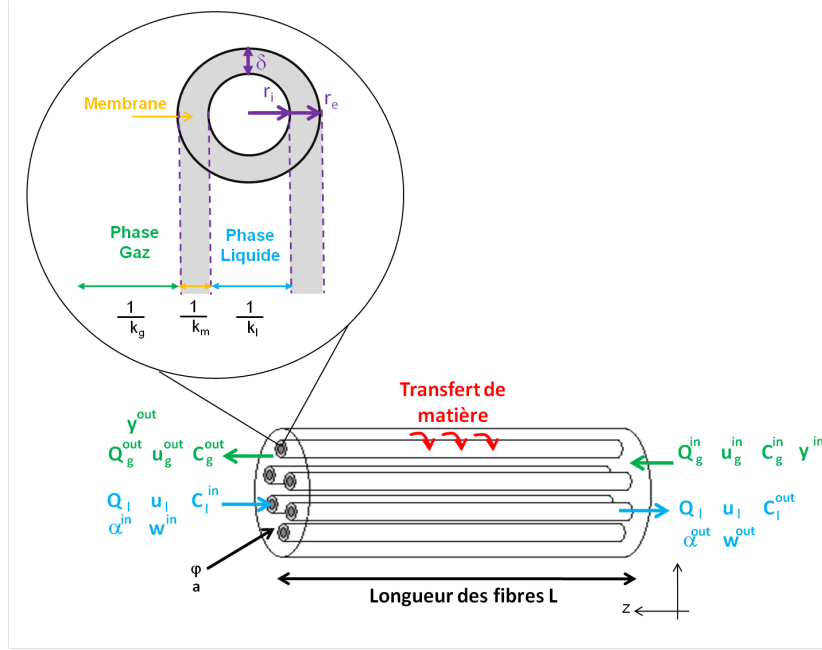


FIGURE 1.11 – Circulation des fluides dans un contacteur membranaire

Avec :

- L : longueur des fibres (m)
- r_i : rayon interne des fibres (m)
- r_e : rayon externe des fibres (m)
- r_c : rayon interne de la calandre (m)
- δ : épaisseur de la membrane (m)
- n_{fib} : nombre de fibres dans le module
- φ : taux de remplissage du module (-) défini par $\varphi = n_{fib} \left(\frac{r_e}{r_c} \right)^2$
- a : aire interfaciale ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
- Q_g^{in} et Q_g^{out} : débit volumique de la phase gaz respectivement en entrée et sortie de la phase gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- u_g^{in} et u_g^{out} : vitesse interstitielle de la phase gaz respectivement en entrée et sortie de la phase gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- C_g^{in} et C_g^{out} : concentration respectivement en entrée et sortie de la phase gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- y^{in} et y^{out} : fraction volumique d'une espèce gazeuse respectivement en entrée et sortie de la phase gaz (-)
- Q_l : débit volumique de la phase liquide ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- u_l : vitesse interstitielle de la phase liquide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- C_l^{in} et C_l^{out} : concentration respectivement en entrée et sortie de la phase liquide ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- w^{in} et w^{out} : fraction massique d'une espèce liquide respectivement en entrée et sortie de la phase liquide (-)
- α^{in} et α^{out} : taux de charge de la phase liquide respectivement en entrée et sortie liquide du module (-) défini par $\alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{C_{lib}}{C_{tot}} \right)$
- C_{lib} et C_{tot} : concentration en amine libre et totale dans la phase liquide ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

L'espèce gazeuse captée diffuse dans un premier temps de la phase gaz vers l'interface gaz-membrane puis à travers la membrane jusqu'à l'interface gaz-liquide située à la surface de la membrane. A son entrée dans le liquide, l'espèce se dissout avant de diffuser au sein de la phase liquide et de réagir avec au moins l'un des composés de la phase (cas de l'absorption avec réaction chimique). Ce transfert de matière depuis le centre de la phase gaz vers le centre de la phase liquide s'opère sous l'effet d'un gradient de concentration ou de pression (cf. figure (1.12)).

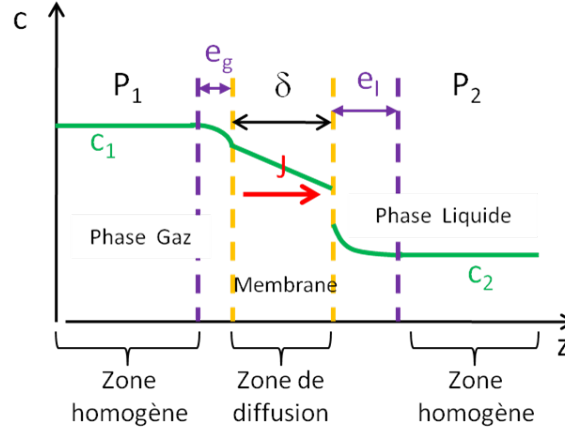


FIGURE 1.12 – Gradient de concentration au travers d'un contacteur membranaire avec P_1 et P_2 les pressions en amont et aval de la zone de diffusion, c_1 et c_2 les concentrations en amont et aval de la zone de diffusion, δ l'épaisseur de la fibre, e_g et e_l l'épaisseur de la couche limite de diffusion respectivement de la phase gaz et de la phase liquide (Source : Nguyen, 2010)

Ainsi, en réalisant un bilan matière côté gaz, le flux d'espèce transféré peut être déterminé. Cela permet de connaître le rendement du procédé dans les conditions opératoires choisies. L'efficacité de captage (η), paramètre clé du dimensionnement, est obtenue en rapportant ce bilan matière au flux de matière entrant dans le module côté gaz :

$$\eta = \frac{Q_g^{in} C_g^{in} - Q_g^{out} C_g^{out}}{Q_g^{in} C_g^{in}} \quad (1.2)$$

1.2.6.1 Transfert de matière

Les phénomènes qui régissent le transfert de matière sont de types convectifs et/ou diffusif. Ces deux phénomènes sont en général fortement couplés.

Ainsi, pour un flux de matière transféré strictement en régime diffusionnel, il est possible d'écrire d'après la 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} = k \Delta C \quad (1.3)$$

$$k = \frac{D}{e} \quad (1.4)$$

Avec :

- J : flux molaire transféré ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- C : concentration (mol.m^{-3})
- r : distance caractéristique selon l'axe radial (m)
- k : coefficient de transfert de matière (m.s^{-1})
- e : épaisseur de la zone traversée (m)

En régime transitoire, l'évolution de la concentration est décrite par la 2^{nde} loi de Fick. Celle-ci est définie par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (1.5)$$

Pour un écoulement combinant convection, diffusion et réaction (R), le bilan matière s'exprime :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \nabla C = D \nabla^2 C + R \quad (1.6)$$

Avec R la cinétique de réaction entre le gaz et le liquide. L'équation précédente est la forme générale qui dans le cas d'un contacteur membranaire avec des coordonnées cylindriques se développe :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] + R \quad (1.7)$$

Dans le cas où les hypothèses posées considèrent un régime permanent et un écoulement uniquement dans le sens axial, l'approche 3D peut être simplifiée en une approche 2D ; elle devient :

$$u_r \frac{\partial C}{\partial r} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] + R \quad (1.8)$$

1.2.6.2 Principal problème de fonctionnement des contacteurs membranaires : le mouillage

Il existe deux types de fonctionnement des contacteurs membranaires (cf. figure (1.13)) :

- le mode mouillé : les pores de la membranes sont remplis par la phase liquide ;
- le mode non-mouillé : la phase gaz remplit les pores de la membrane.

Lors de l'utilisation d'un contacteur membranaire pour l'absorption gaz-liquide, le mode non-mouillé de la membrane est traditionnellement préféré au mode mouillé en raison du coefficient de transfert de matière beaucoup plus élevé dans un gaz que dans un liquide (Karoor et Sirkar, 1993 ; Malek et al., 1997). En effet, le coefficient de diffusion d'une espèce est de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans un gaz et de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans un liquide.

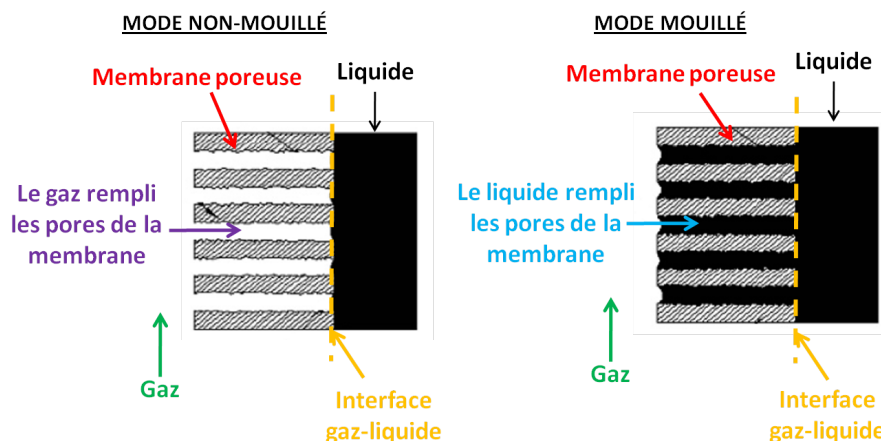


FIGURE 1.13 – *Mode de fonctionnement des membranes*

Cependant, l'entrée de liquide dans les pores de la membrane, phénomène de mouillage de la membrane, ne peut être évitée. Ce phénomène est directement lié au gradient de pression qui permet le transfert de matière et à la pression de percée propre au matériau. Ainsi, si le gradient de pression est supérieur à la pression de percée alors le liquide mouille les pores de la membrane. Ce mouillage des pores induit une diminution du coefficient de transfert de matière dans la membrane et donc une diminution des performances du module. Le choix de la membrane pour l'absorption gaz-liquide dépend donc en grande partie de sa résistance au mouillage. Celle-ci dépend de la nature du matériau qui la compose, des propriétés physico-chimiques du liquide absorbant, et des pressions opératoires appliquées (cf. paragraphe (1.2.3.1)).

Lors de l'absorption du CO_2 par un contacteur membranaire, les matériaux hydrophobes sont préférés aux matériaux hydrophiles du fait de leur plus grande résistance au mouillage vis-à-vis de la phase liquide contenant majoritairement de l'eau. Parmi les trois matériaux de référence utilisés pour l'absorption gaz-liquide par contacteur membranaire, le PTFE est plus hydrophobe que le PP, il est donc plus résistant au mouillage que le PP mais il est aussi beaucoup plus coûteux à produire. Il est également très difficile de se fournir en fibres PTFE de petits diamètres ($\leq 400 \mu\text{m}$). Les membranes PvDF sont souvent considérées comme un bon compromis entre les membranes PTFE et les membranes PP tant au niveau de leur résistance au mouillage que de leur prix. Le tableau (1.1) présente une sélection des résultats des études présentées dans la littérature.

1.2.7 Effet des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires ont un effet sur le transfert de matière à travers la membrane. Cette étude non exhaustive présente l'influence de la température, de la pression, des vitesses de passage et de la configuration des modules sur les performances de captage du procédé.

Tableau 1.1 – Revue bibliographique du mouillage des membranes par la phase liquide

Référence	Matériau	Phase liquide	Temps de contact	Remarques
Barbe et al.(2000)	PP	Eau	72 h	Augmentation de la porosité, du diamètre et de la taille des pores, surfaces interne et externe.
Lv et al.(2010)	PP	MEA MDEA Eau	90 jours	Diminution de l'angle de contact plus rapide avec MEA et MDEA qu'avec l'eau. Stabilisation au delà de 60 jours.
Wang et al.(2005)	PP	DEA	106 jours	Baisse de 21% du flux en 4 jours puis stabilisation
Yan et al.(2007)	PP	Glycinate de potassium	44 h	Pas de mouillage
Nishikawa et al. (1995)	PTFE PP traité par plasma	MEA	275 jours 42 jours	Pas de mouillage des fibres PTFE. Baisse des performances des fibres PP
Zhang et al.(2006)	PvDF PP	Eau DEA	court	10% du contacteur mouillé = k_m représente de 10 à 70% de k_{glob}
Franco et al.(2009)	PP	MEA MEA dégradée	70 h	Diminution de 22% du flux Diminution de 22 à 31% du flux
Khaisri et al.(2009)	PvDF PTFE	MEA	60 h	Pas de mouillage des fibres PTFE
Zhang et al.(2008)	PvDF PP	DEA	4 jours	3,4% de la longueur des fibres PvDF mouillées après le 1 ^{er} run. Baisse de 10,5% des performances puis stabilisation
Kosaraju et al.(2005)	PP PMP	PAMAM MEA	55 jours 70 jours	Pas de variation Baisse des performances au-delà de 54 jours
Karoor et Sirkar (1993)	PP	Eau	court	mouillage
Kreulen et al.(1993)	PP PS	MDEA	court	mouillage

1.2.7.1 Effet de la température et de la pression

La majorité des résultats publiés concernent des travaux effectués à température ambiante. Pourtant, dans l'industrie, les fumées sont émises à des températures beaucoup plus élevées, autour de 353 K et l'absorption au sein des colonnes d'absorption est généralement réalisée à 313 K. L'absorption chimique est favorisée à température élevée puisque la réaction chimique qui intervient entre l'espèce captée et la phase liquide est accélérée (Mansourizadeh et al., 2010). Ainsi, le flux de CO_2 transféré de Mansourizadeh et al. (2010) est amélioré et la pression transmembranaire diminue.

Cependant, la hausse de la température d'absorption entraîne une dilation du gaz dans le module (par rapport aux expérimentations à température ambiante). Mavroudi et al. (2003) recommande de diminuer la pression pour éviter la casse des fibres.

Quelle que soit les conditions opératoires, les pressions côté gaz et côté liquide doivent être du même ordre de grandeur pour éviter :

- le mouillage : si la pression côté gaz est beaucoup plus petite que celle côté liquide alors la différence entre les deux peut approcher voire dépasser la pression transmembranaire critique (dite aussi pression de percée) permettant au liquide de mouiller les pores de la membrane ;
- le bullage : si la pression côté liquide est beaucoup plus petite que celle côté gaz alors le transfert du gaz à travers la membrane est forcé et entraîne l'apparition de bulles côté liquide.

Ainsi, il est nécessaire d'avoir une pression transmembranaire la plus faible possible afin d'avoir une absorption contrôlée et non une perméation forcée.

1.2.7.2 Effet des vitesses de passages des phases

Une augmentation de la vitesse de passage gaz ou liquide permet d'augmenter le flux de matière transféré. En effet, l'augmentation de la vitesse de passage entraîne une augmentation du nombre de Reynolds et du nombre de Sherwood. Ce dernier est utilisé pour déterminer le coefficient de transfert de matière dans la phase : une augmentation du nombre de Sherwood se traduit directement par une augmentation du coefficient de transfert de matière (cf. paragraphes (1.3.2) et (1.3.4)). Ainsi, l'augmentation du coefficient de transfert se traduit par une diminution de la résistance au transfert de matière dans la phase et donc par une amélioration du temps de transfert (cf. paragraphe (4.2.1)).

De nombreux auteurs ont confirmé ce phénomène dans leurs travaux : Mavroudi et al. (2003), Wang et al. (2004), Dindore et al. (2005), Liu et al. (2005), Gong et al. (2006), Lu et al. (2007), Atchariyawut et al. (2007), Mansourizadeh et al. (2010).

Cependant, ces mêmes auteurs ont également confirmé que l'augmentation de la vitesse de passage du gaz induit une diminution de l'efficacité de captage du procédé. Cette diminution est liée à la diminution du temps de contact entre la phase gaz et la phase liquide.

Au contraire de l'augmentation de la vitesse de passage liquide qui induit une diminution du temps de contact mais également une augmentation du temps de transfert. Or, la phase liquide est une des principales responsables de la résistance totale au transfert de matière. Ainsi, le temps de transfert est le paramètre gouvernant les performances de la phase liquide.

1.2.7.3 Effet de la configuration de l'écoulement

Trois configurations d'écoulement sont possibles pour l'absorption gaz-liquide par contacteur membranaire (cf. figure (1.14)) :

- l'écoulement parallèle : les deux fluides s'écoulent dans la même direction de part et d'autre des fibres, cet écoulement est également nommé écoulement co-courant ;
- l'écoulement croisé : les deux fluides circulent chacun d'un côté de la membrane mais dans des directions opposées, cet écoulement est aussi appelé écoulement contre-courant ;
- l'écoulement perpendiculaire : une des phases s'écoule parallèlement aux fibres creuses tandis que la seconde circule de manière perpendiculaire aux fibres.

L'écoulement contre-courant est généralement préféré à l'écoulement co-courant car il permet d'avoir une force motrice plus élevée, deMontigny et al. (2006) ont mesuré une différence de performances atteignant 20% sur leurs fibres entre l'écoulement co-courant et l'écoulement contre-courant.

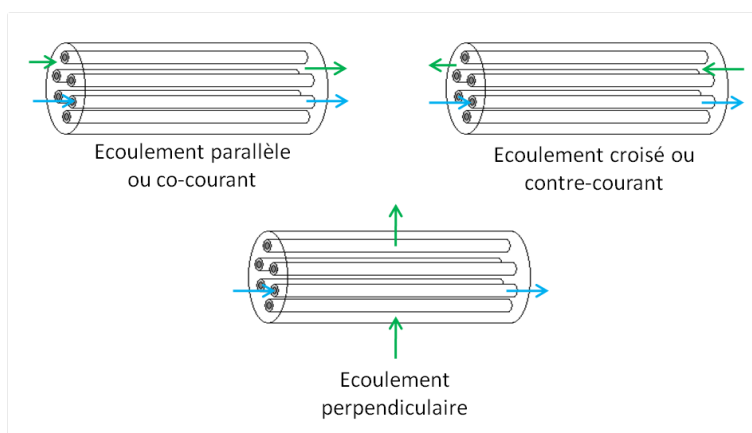


FIGURE 1.14 – Schéma des différents types d'écoulements

1.3 Modélisation du transfert de matière

1.3.1 Modèle des résistances en série

La conception d'une unité industrielle d'absorption (physique ou chimique) du CO_2 par contacteurs à membranes suppose la connaissance de certaines informations telles que la solubilité et la diffusivité des molécules de gaz dans chacune des régions de transfert existantes mais également la constante cinétique de réaction dans le cas de l'absorption chimique.

Ces régions sont aux nombres de trois et sont chacune responsable d'une résistance au transfert de matière :

- la phase gaz ;
- la membrane ;
- la phase liquide.

Chaque résistance est rencontrée à la suite de la précédente, depuis la phase gaz vers la phase liquide (cf. figure (1.15)).

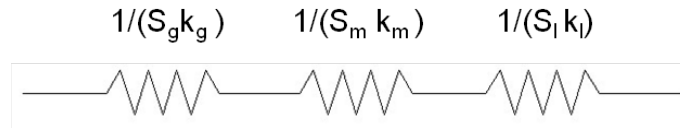


FIGURE 1.15 – Schéma des résistances en série

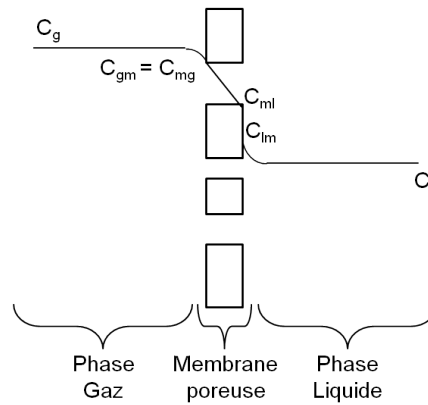


FIGURE 1.16 – Gradient de concentration de l'espèce absorbée dans le cas d'une absorption gaz-liquide utilisant un contacteur membranaire (Source : Nguyen, 2010)

La figure (1.16) présente le gradient de concentration de l'espèce captée dans chacune des régions traversées, où :

- C_g : concentration au centre de la phase gaz (mol.m^{-3})
- C_{gm} : concentration côté gaz à l'interface gaz-membrane (mol.m^{-3})
- C_{mg} : concentration côté membrane à l'interface gaz-membrane (mol.m^{-3})
- C_{ml} : concentration côté membrane à l'interface membrane-liquide (mol.m^{-3})
- C_{lm} : concentration côté liquide à l'interface membrane-liquide (mol.m^{-3})
- C_l : concentration au centre de la phase liquide (mol.m^{-3})

Dans le cas d'un transfert diffusif de matière en régime permanent, la 1^{re} loi de Fick est appliquée (cf. équation (1.3)), elle stipule que le flux de diffusion en régime permanent est proportionnel au gradient de concentration. Cette équation est applicable à chacune des zones traversées par l'espèce diffusante :

- Pour la phase gaz

$$J_g = k_g (C_g - C_{gm}) \quad (1.9)$$

– Pour la membrane

$$J_m = k_m (C_{mg} - C_{ml}) \quad (1.10)$$

– Pour la phase liquide

$$J_l = m k_l (C_{lm} - C_l) \quad (1.11)$$

Compte tenu du caractère inerte de la membrane vis-à-vis de la phase liquide et de l'espèce captée, il est donc possible d'écrire l'égalité suivante, avec k_{glob} le coefficient de transfert de matière global ($m.s^{-1}$) :

$$J = k_{glob} \Delta C = J_g = J_m = J_l \quad (1.12)$$

Cependant, dans le cas d'une géométrie cylindrique de la membrane, la grande différence entre la surface interne et la surface externe impose la prise en compte des différentes surfaces d'échange (la surface d'échange gaz-membrane : S_g ; la surface de membrane traversée : S_m ; la surface d'échange liquide-membrane : S_l et S la surface d'échange de référence).

Le coefficient de transfert de matière global est obtenu à partir des coefficients de transfert matière de chacune des zones traversées.

Dans le cas où la surface référente est la surface d'échange liquide-membrane (cas du liquide circulant à l'intérieur des fibres) :

$$\frac{1}{k_{glob,l}} = \frac{d_i}{d_e} \frac{1}{k_g} + \frac{d_i}{d_{ml}} \frac{1}{k_m} + \frac{1}{mk_l} \quad (1.13)$$

Dans le cas où la surface référente est la surface d'échange gaz-membrane (cas du gaz circulant à l'extérieur des fibres) :

$$\frac{1}{k_{glob,g}} = \frac{1}{k_g} + \frac{d_e}{d_{ml}} \frac{1}{k_m} + \frac{d_e}{d_i} \frac{1}{mk_l} \quad (1.14)$$

Où d_{ml} est le diamètre moyen logarithmique de la membrane (m) déterminé par $d_{ml} = \frac{(d_e - d_i)}{\ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)}$

Par ailleurs, l'hypothèse de l'existence d'un équilibre thermodynamique aux interfaces gaz-membrane et membrane-liquide permet de relier les concentrations de part et d'autre de l'interface considérée.

Pour un fonctionnement non-mouillé de la membrane, en supposant comme Hoff et al.(2004) que la surface d'échange est égale à l'aire géométrique, il n'y a alors pas de discontinuité et les concentrations de part et d'autre de l'interface gaz-membrane sont égales. N'ayant ni réaction ni stockage de l'espèce captée dans la membrane, la loi de Henry est utilisée pour représenter l'équilibre entre la phase gaz et la phase liquide à l'interface liquide-membrane, côté liquide. Cette loi s'écrit :

$$C_{lm} = \frac{RT}{H} C_{ml} \quad (1.15)$$

Avec :

- R : constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
- T : température (K)
- H : coefficient de la loi de Henry propre à l'espèce captée et à la phase liquide utilisée ($Pa.m^3.mol^{-1}$)
- $\frac{RT}{H} = m$: coefficient de partage (-)

1.3.2 Coefficient de transfert de matière dans le gaz

Le coefficient de transfert de matière représente l'inverse de la résistance appliquée au flux de matière transféré à l'interface. Il dépend des propriétés physico-chimiques de la phase (viscosité, composition, coefficient de diffusion, ...) et des conditions hydrodynamiques du système (pression, débit, ...). Il est généralement relié à l'épaisseur de couche limite de diffusion dans laquelle est localisé le gradient de concentration. Cette épaisseur est assimilée à l'épaisseur de la phase dans le cas des contacteurs membranaires.

L'analogie entre le transfert de matière et le transfert de chaleur permet d'estimer le coefficient de transfert de matière à partir des nombres de Sherwood (Sh, mesure du transfert de matière convectif par rapport au transfert diffusif), de Reynolds (Re, caractérise le régime d'écoulement) et de Schmidt (Sc, rapport entre la résistance à l'écoulement et la diffusion de matière). Les expressions de ces trois nombres sont rappelées dans le tableau (1.2).

Tableau 1.2 – Expressions des nombres de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et de Sherwood (Sh) dans la phase gaz

Cas où le gaz circule côté calandre	Cas où le gaz circule à l'intérieur des fibres
$Re_g = \frac{\rho_g u_g d_h}{\mu_g}; Sc_g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_g}; Sh_g = \frac{k_g d_h}{D_g}$	$Re_g = \frac{\rho_g u_g d_i}{\mu_g}; Sc_g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_g}; Sh_g = \frac{k_g d_i}{D_g}$

Avec :

- Re_g : nombre de Reynolds de la phase gaz (-)
- Sc_g : nombre de Schmidt de la phase gaz (-)
- Sh_g : nombre de Sherwood de la phase gaz (-)
- ρ_g : masse volumique de la phase gaz (kg.m^{-3})
- μ_g : viscosité dynamique de la phase gaz (Pa.s)
- D_g : coefficient de diffusion dans la phase gaz ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- d_h : diamètre hydraulique du contacteur membranaire (m) qui correspond au diamètre du cylindre de même volume mouillant la même surface que le fluide dans la conduite. Il est défini par :

$$d_h = \frac{4 \text{ Section de passage}}{\text{Périmètre mouillé}} \quad (1.16)$$

L'équation de Levêque, développée par analogie avec le transfert de chaleur, est appliquée lorsque le gaz circule à l'intérieur des fibres pour estimer le nombre de Sherwood. Celui-ci est ensuite utilisé pour déterminer le coefficient de transfert de matière dans la phase gaz (cf. tableau (1.2)) :

$$Sh_g = 1,62 \left(\frac{u_g d_i^2}{L D_g} \right)^{1/3} \quad (1.17)$$

Au contraire, lorsque la phase gaz circule à l'extérieur des fibres (côté calandre), le nombre de Sherwood associé à l'écoulement est déterminé grâce à une corrélation présentée par Imai, Furusaki et Miyauchi (1982), citée dans Ho et Sirkar (1992) : $Sh = \alpha Re^{0.6} Sc^{1/3}$. Cette corrélation est valable aussi bien pour une phase gaz que pour une phase liquide. Il s'agit d'une équation généraliste qui met en évidence la dépendance du nombre de Sherwood, et donc du coefficient de transfert de matière, à la géométrie du contacteur membranaire. Gabelman et al. (1999) ont d'ailleurs résumé une partie des corrélations présentées dans la littérature selon le mode d'écoulement des phases, ils ont également précisé les conditions d'application de chacune d'entre elles. Ainsi, un grand nombre de corrélations aux domaines d'utilisations spécifiques sont disponibles. Elles permettent de conclure que le coefficient de transfert de la phase circulant côté calandre ne peut être clairement défini.

1.3.3 Coefficient de transfert de matière dans la membrane

1.3.3.1 Membranes microporeuses

Dans le cas d'une fibre creuse microporeuse, la résistance au transfert de matière de la membrane est due à la structure de la membrane et au coefficient de diffusion de l'espèce traversante. Ainsi, le coefficient de transfert de matière est propre à chaque couple diffusant-membrane et s'exprime par :

$$k_m = \frac{D_m \epsilon}{\tau \delta} \quad (1.18)$$

Avec k_m le coefficient de transfert de matière ici dans un matériau poreux ($m.s^{-1}$), ϵ la porosité de la membrane (-), τ la tortuosité (-), δ l'épaisseur de la membrane et D_m le coefficient de diffusion dans la membrane de l'espèce captée ($m^2.s^{-1}$).

L'équation (1.18) montre que le transfert de matière dans la membrane est gouverné à la fois par la structure du matériau et par la diffusion du gaz à l'intérieur (Mulder, 1996).

Le tableau (1.3) présente une liste non exhaustive des valeurs de coefficients de transfert de matière présents dans la littérature.

Dans le cas où les pores de la membrane microporeuse sont remplis par la phase gaz, le coefficient de diffusion est alors lié au mode d'écoulement de la phase gaz au sein des pores. Il existe différents types de diffusion au sein de la membrane microporeuse. Ceux-ci sont liés au diamètre des pores (cf. figure (1.17)). Ainsi, lorsque ceux-ci sont trop étroits (20 nm), il y a collision entre les composés de la phase gaz et les parois. L'écoulement se fait alors par écoulement dit de Knudsen défini par :

$$D_k = \frac{2r_{pore}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.19)$$

Avec :

- D_k : coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
- r_{pore} : rayon moyen des pores de la membrane (m)
- M : masse molaire de l'espèce captée ($g.mol^{-1}$)

Tableau 1.3 – Revue bibliographique des coefficients de transfert de matière dans la membrane

Référence	Polymère	d_i (μm)	d_e (μm)	k_m (m.s^{-1})	Méthode de détermination
Qi et Cussler (1985a et 1985b)	PP	413	466	$5,1 \cdot 10^{-3}$	\propto
Rangwala (1996)	PP	240	300	$2,6 \cdot 10^{-3}$	Wilson Plot
Atchariyawut et al. (2006)	PvDF	514 572 600	828 970 1 028	$1,26 \cdot 10^{-4}$ $5,5 \cdot 10^{-5}$ $3,8 \cdot 10^{-5}$	Wilson Plot
Atchariyawut et al. (2006)	PP	\propto	\propto	$2,1 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-4}$	Wilson Plot
Atchariyawut et al. (2007)	PvDF	650	1 000	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Wilson Plot
Khaisri et al. (2009)	PTFE	1000	2000	$2 \cdot 10^{-5}$	Wilson Plot
	PvDF	800	900	$5 \cdot 10^{-6}$	
	PP	244	300	$6 \cdot 10^{-6}$	
Lin et al.(2009)	PP	1 000	600	$8,1 \cdot 10^{-4}$	Expérimental
	PvDF	2 200	1 400	$7,8 \cdot 10^{-4}$	
Mansourizadeh et al. (2010)	PvDF	550	1 000	$5,1 \cdot 10^{-5}$	Wilson Plot
Khaisri et al. (2010)	PTFE	1 000	2 000	$7,7 \cdot 10^{-4}$	Wilson Plot

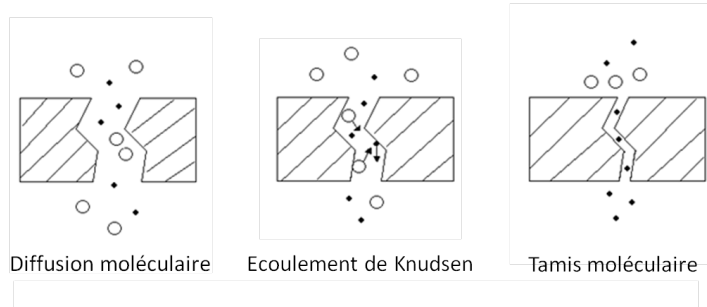


FIGURE 1.17 – Diffusion des espèces au sein de la membrane microporeuse selon la taille des pores du matériau

Le coefficient de diffusion d'une espèce sous forme gazeuse dans les pores non-mouillées de la membrane est défini par (Keshavarz et al. (2008), Zhang et al. (2008), Li et al. (2000)) :

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{D_g} + \frac{1}{D_k} \quad (1.20)$$

Les équations (1.18), (1.19) et (1.20) mettent en évidence le lien entre le coefficient de diffusion dans une membrane poreuse et la géométrie de la membrane (diamètre des pores, distribution de la taille des pores, épaisseur...). Ainsi, bien que le transfert de matière dans une membrane non-mouillée soit gouverné par la diffusion de l'espèce absorbée dans la phase gaz, la diminution du rayon des pores induit une domination progressive du coefficient de transfert de matière dans la membrane par le coefficient de diffusion de Knudsen (Li et al., 2000). Si la diffusion de Knudsen contrôle le coefficient de transfert de matière dans la membrane alors celui-ci devient constant (Mulder, 1996 ; Li et al., 2000).

Cependant, l'un des problèmes majeurs des matériaux microporeux est le mouillage graduel des pores de la membrane par la phase liquide. Quel que soit le matériau, sa résistance au mouillage n'est pas infinie aussi celui-ci se produit-il après un temps de contact suffisamment long (Zhang et al., 2008). Ainsi, un grand nombre d'études ont montré que l'augmentation de la fraction de pores mouillés dans une membrane induit une diminution des performances de captage (Nishikawa et al., 1995 ; deMontigny et al., 2005 ; Zhang et al., 2008). Cette diminution des performances signifie également que la fraction de pores mouillés a une incidence directe sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane et doit être prise en compte lors de la détermination de la résistance au transfert de matière global (Mavroudi et al., 2003 ; Keshavarz et al., 2008 ; Lin et al., 2009).

Afin de mettre en évidence la diminution du coefficient de transfert de matière due au mouillage, une rapide analyse est proposée. Dans cette approche, la réaction chimique qui a lieu entre l'espèce captée et le liquide, et qui doit théoriquement également avoir lieu dans les pores mouillés de la membrane, est négligée ($E=1$).

La résistance au transfert de matière dans la membrane est décrite comme la somme des résistances au transfert dans les pores de la membrane remplies par le gaz ou le liquide :

$$\frac{1}{k_{m,poreux}} = \frac{(1 - \beta) \tau \delta}{D_g \epsilon} + \frac{\beta \tau \delta}{m E D_l \epsilon} = \frac{\tau e}{\epsilon} \left(\frac{(1 - \beta)}{D_g} + \frac{\beta}{m E D_l} \right) \quad (1.21)$$

Avec :

- β : fraction volumique de pores mouillées par la phase liquide (-)
- D_l : coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

A titre d'exemple, les paramètres suivants sont considérés : $\tau = 2$; $\epsilon = 0,6$; $\delta = 50 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont classiquement rencontrées dans la littérature. Considérons l'absorption du CO_2 contenu dans une phase gaz par une solution aqueuse de MonoEthanolAmine (MEA) à une température de 295 K. Les fractions volumiques de 0,15 en CO_2 et de 0,85 en N_2 sont considérées dans le gaz, le coefficient de diffusion du CO_2 dans cette même phase (D_g) est de $1,60 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La fraction massique de MEA dans l'eau de 0,30 est choisie, le coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (D_l) est de $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et le coefficient de partage m est de 0,792.

La figure (1.18) met en lumière la diminution brutale du coefficient de transfert de matière dans la membrane avec l'augmentation de la fraction de pores mouillés. Ainsi, une fraction volumique de 1% des pores mouillées induit une réduction d'un facteur 192 soit de 99% du coefficient de transfert de matière de la membrane.

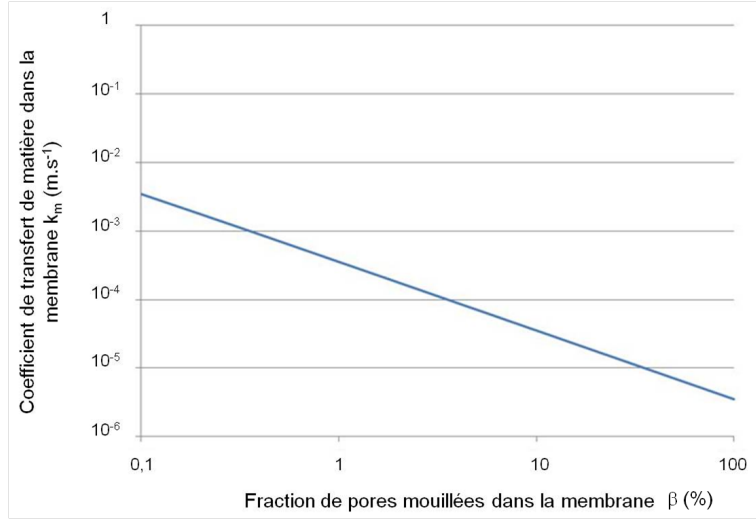


FIGURE 1.18 – Influence de la fraction de pores mouillés, β , sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane, k_m

Une méthode alternative pour déterminer le coefficient de transfert de matière est d'utiliser la méthode de « Wilson Plot » (Gabelman et al., 1999). En supposant la résistance de la phase gaz négligeable, il s'agit de tracer la courbe $\frac{1}{k_{glob}}$ en fonction de (u_l^γ) où k_{glob} est le coefficient de transfert de matière global (m.s^{-1}), u_l est la vitesse de passage liquide (m.s^{-1}) et γ est une constante empirique choisie de manière à ajuster la droite obtenue avec les résultats expérimentaux. La valeur du coefficient de transfert de matière de la membrane est obtenue au croisement de la droite avec l'axe des ordonnées pour une vitesse liquide nulle. Cette méthode suppose que le coefficient de transfert de matière de la phase liquide est proportionnel à u_l^γ . Elle est régulièrement utilisée par les auteurs pour déterminer la valeur du coefficient de transfert de matière (Rangwala, 1996 ; Atchariyawut et al., 2007 ; Lin et al., 2009 ; Khaisri et al., 2009 ; Mansourizadeh et al., 2010)

Effet du rayon des pores Le diamètre et la distribution des pores de la membrane sont deux paramètres importants de la résistance au transfert de la membrane.

Ainsi, la diminution de la taille des pores de la membranes entraîne une augmentation du risque de collision des molécules de gaz transférées sur les parois. L'augmentation du nombre de collision induit un temps de parcours plus long de la molécule (lié à la diminution du libre parcours moyen de la molécule) et donc une diminution du coefficient de transfert de matière de la membrane (Li et al., 2005 ; Alves et Coelho, 2004). La diffusion de l'espèce dans un pore de petite taille ($d_{pore} \leq \text{libre parcours moyen}$) est gouverné par la diffusion de Knudsen définie ci-dessus.

1.3.3.2 Membranes denses

Dans le cas où la membrane n'est pas microporeuse mais dense, le coefficient de transfert de matière est directement lié à la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'espèce captée (cf. équation (1.22)). Ainsi, plus la perméabilité est grande et plus la résistance de la membrane au transfert de matière sera faible.

$$\frac{1}{k_m} = \frac{\delta}{F \text{ Perm}} \quad (1.22)$$

Avec :

- k_m : coefficient de transfert de matière ici d'un matériau dense (m.s^{-1})
- Perm : perméabilité de la membrane à l'espèce captée (Barrer, 1 Barrer = $3,348 \cdot 10^{-16} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Celui-ci est obtenu par l'équation (1.23) où Q est le débit molaire (mol.s^{-1}), S_{ech} la surface d'échange (m^2) et P la pression d'entrée (Pa) :

$$\text{Perm} = \frac{Q \delta}{S_{ech} P} \quad (1.23)$$

- F : facteur de conversion Barrer en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, $F = 7,6 \cdot 10^{-13}$

1.3.3.3 Membranes composites

Dans le cas des fibres composites, la membrane est constituée d'un matériau poreux recouvert d'une fine couche d'un polymère dense. Ainsi, de même que pour le modèle des résistances en série développé sur l'ensemble de l'unité d'absorption, celui-ci peut également être appliqué à l'échelle de la membrane :

$$J = k_{m,poreux} (C_{mg} - C_{md}) = k_{m,dense} (C_{md} - C_{ml}) = k_m (C_{mg} - C_{ml}) \quad (1.24)$$

Avec (cf. figure (1.19)) :

- k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane (m.s^{-1})
- C_{mg} : concentration à l'interface poreux-dense côté poreux (mol.m^{-3})
- C_{md} : concentration à l'interface poreux-dense côté dense (mol.m^{-3})
- C_{ml} : concentration à l'interface dense-liquide côté dense (mol.m^{-3})

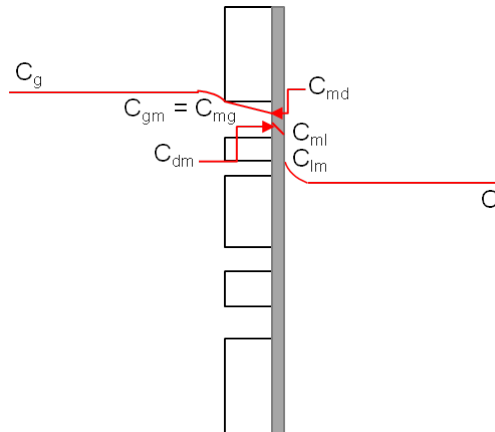


FIGURE 1.19 – Gradient de concentration dans une fibre composite

Ainsi, le coefficient de transfert de matière d'une membrane composite est :

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{m,poreux}} + \frac{1}{k_{m,dense}} \quad (1.25)$$

Avec :

- $k_{m,poreux}$: coefficient de transfert de matière du support poreux (m.s^{-1})
- $k_{m,dense}$: coefficient de transfert de matière de la peau dense (m.s^{-1})

1.3.4 Coefficient de transfert de matière dans le liquide

Le tableau (1.4) présente les nombres adimensionnels nécessaires à l'estimation du coefficient de transfert de matière dans la phase liquide : le nombre de Reynolds liquide, le nombre de Schmidt liquide et la nombre de Sherwood liquide.

Tableau 1.4 – Expressions des nombres de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et de Sherwood (Sh) dans la phase liquide

Cas où le liquide circule à l'intérieur des fibres	Cas où le liquide circule côté calandre
$Re_l = \frac{\rho_l u_l d_i}{\mu_l}; Sc_l = \frac{\mu_l}{\rho_l D_l}; Sh_l = \frac{k_l d_i}{D_l}$	$Re_l = \frac{\rho_l u_l d_h}{\mu_l}; Sc_l = \frac{\mu_l}{\rho_l D_l}; Sh_l = \frac{k_l d_h}{D_l}$

Avec :

- Re_l : nombre de Reynolds de la phase liquide (-)
- Sc_l : nombre de Schmidt de la phase liquide (-)
- Sh_l : nombre de Sherwood de la phase liquide (-)
- u_l : vitesse de passage interstitielle de la phase liquide (m.s^{-1})
- ρ_l : masse volumique de la phase liquide (kg.m^{-3})
- μ_l : viscosité dynamique de la phase liquide (Pa.s)

La détermination du nombre de Sherwood liquide, utilisé pour estimer le coefficient de transfert dans la phase liquide, est également obtenue à partir de l'équation de Lévêque (1.17) présentée ci-dessus et adaptée à la phase liquide :

$$Sh_l = 1,62 \left(\frac{u_l d_i^2}{L D_l} \right)^{1/3} \quad (1.26)$$

Dans ce cas également, l'équation est utilisée lorsque la phase liquide circule à l'intérieur des fibres.

Lorsque la phase liquide circule côté calandre, le nombre de Sherwood liquide, tout comme le Sherwood gaz, est dépendant de la géométrie du contacteur membranaire. Les corrélations disponibles dans la littérature et en partie résumée par Gabelman et Hwang (1999) sont utilisables dans leur domaine d'application.

Ainsi, quelle que soit la phase circulant côté calandre, le coefficient de transfert de matière n'est pas clairement défini contrairement à celui de la phase circulant à l'intérieur des fibres.

1.3.4.1 Effet de la réaction chimique

La résistance au transfert de matière de la phase liquide est une des principales résistances au transfert de matière global. Plusieurs paramètres dont la diffusion et l'hydrodynamique sont à prendre en compte, mais la réactivité du gaz avec la phase liquide doit également être considérée. Dans le cas de l'absorption chimique, le transfert de matière est accéléré du fait de la consommation de l'espèce diffusante par un ou plusieurs composés du liquide. Un facteur d'accélération doit donc être ajouté. Ce facteur est défini comme étant le rapport entre le flux de matière transféré dans la phase liquide en présence d'une réaction chimique (absorption chimique) et le flux de matière transféré en absence de réaction (absorption physique). Généralement noté E , ce facteur est un nombre adimensionnel qui représente donc l'apport de la réaction chimique sur l'augmentation du flux de matière transféré.

Afin de déterminer le régime de réaction, il est nécessaire de connaître le critère de Hatta (noté Ha) défini, dans le cas d'une réaction A-B, par :

$$Ha = \sqrt{\left(\frac{kr_{AB}C_A C_B}{k_l^2} \right)} \quad (1.27)$$

Avec Ha le critère de Hatta, kr_{AB} la constante cinétique de réaction entre A et B, C_A et C_B la concentration respectivement en A et en B dans la phase liquide et k_l le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide.

Le critère de Hatta permet de déterminer le lieu de la réaction : si c'est au centre de la phase liquide ($Ha < 0,3$), dans la couche limite de la phase liquide ($Ha > 3$) ou alors s'il s'agit d'un régime intermédiaire ($0,3 < Ha < 3$) et que la réaction a lieu à la fois au centre et dans la couche limite de liquide.

Le facteur d'accélération infini (noté E_∞) doit également être déterminé. Il représente le facteur d'accélération qui a lieu lorsque le flux croît avec la concentration de B jusqu'à une valeur limite pour laquelle le plan de réaction qui s'en approche atteint l'interface supprimant ainsi la résistance de la phase liquide. Il s'exprime, dans le cas d'une réaction A-B où ν_B est le coefficient stoechiométrique de B, par :

$$E_\infty = \left(\frac{D_{A,l}}{D_{B,l}} \right)^{1/3} + \frac{C_B}{\nu_B C_A} \left(\frac{D_{A,l}}{D_{B,l}} \right)^{-2/3} \quad (1.28)$$

Avec $D_{A,l}$ le coefficient de diffusion de A dans la phase liquide et $D_{B,l}$ le coefficient de diffusion de B dans la phase liquide.

Ainsi, le facteur d'accélération (noté E) est déterminé par :

$$E = \frac{Ha \sqrt{\frac{(E_\infty - E)}{(E_\infty - 1)}}}{\tanh \left(Ha \sqrt{\frac{(E_\infty - E)}{(E_\infty - 1)}} \right)} \quad (1.29)$$

1.3.4.2 Cas de l'absorption chimique du CO₂

L'absorption chimique fait intervenir une réaction entre le composé de la phase gaz à absorber et au moins un des constituants de la phase liquide. La réaction peut être irréversible (NH₃ dans H₂SO₄ par exemple) auquel cas la régénération est impossible, mais généralement le solvant est choisi de telle façon que sa réaction avec le composé absorbé est réversible. Ainsi, il est possible de régénérer la phase liquide et de l'utiliser en continu dans le système.

Actuellement les solvants à base d'alcanolamines sont les solvants les plus couramment utilisés dans les procédés d'absorption des gaz acides tels que le CO₂. La structure moléculaire de ces composés comprend un groupement amine (-N-) et un groupement hydroxyle (HO-). Le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides tels que le CO₂. Le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la tension de vapeur de la solution grâce à la liaison hydrogène réduisant ainsi les pertes de solvants par évaporation au cours de la régénération. Le gaz réagit donc avec l'alcanolamine pour former des complexes plus ou moins liés.

Trois types d'alcanolamines existent selon le degré de substitution de l'atome d'azote par des chaînes carbonées R :

- les alcanolamines primaires ($N^{\text{--}}\text{H}_2\text{R}$) ;
- les alcanolamines secondaires ($N^{\text{--}}\text{HR}_2$) ;
- les alcanolamines tertiaires ($N^{\text{--}}\text{R}_3$).

La MEA, la DiEthanolAmine (DEA) et la MéthylDiEthanolAmine (MDEA) font partie des alcanolamines généralement employées pour la purification des gaz. La MEA est l'amine la plus réactive avec un seul groupement éthanol lié sur son atome d'azote, elle réagit donc rapidement avec les gaz acides dont le CO₂ et permet des séparations de grande qualité en terme de pureté des produits séparés. Cependant, son taux de charge est relativement faible (0,5 mol de CO₂ captée par mol de MEA utilisée).

Plus généralement, l'efficacité de n'importe quelle amine pour l'absorption d'un gaz acide est principalement due à l'alcalinité, bien qu'un certain nombre de réactions secondaires peuvent se produire en solution.

Le degré de substitution de l'atome d'azote de l'alcanolamine a également un impact sur ses propriétés physico-chimiques. Par exemple, la tension de vapeur des alcanolamines diminue lorsque le degré de substitution de l'azote augmente. Or, une tension de vapeur élevée conduit à d'importantes pertes par évaporation.

La basicité du composé joue également un rôle : les alcanolamines primaires, tels que la MEA, sont les bases les plus fortes et donc les plus réactives vis-à-vis des gaz acides. Elles sont également les plus difficiles à régénérer du fait de leur grande réactivité. En effet, la chaleur de réaction entre les gaz acides et les alcanolamines primaires est 25 fois plus élevée que celle avec les alcanolamines secondaires, entraînant d'importantes dépenses énergétiques pour inverser la réaction et donc régénérer la solution.

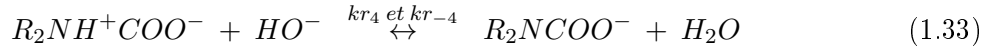
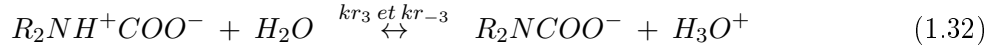
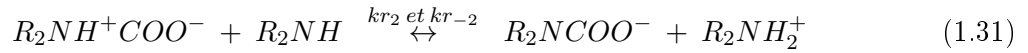
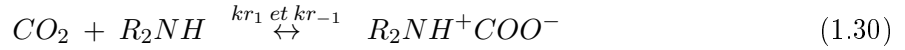
La stabilité chimique de l'alcanolamine est également un point important, elle caractérise la capacité du composé à résister aux dégradations chimiques notamment celles causées par l'oxygène.

De ce fait, les qualités requises du solvant pour l'absorption de gaz acides sont :

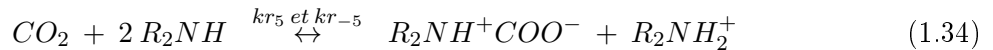
- une grande capacité d'absorption du gaz (solubilité élevée), ce qui permet l'utilisation de faibles quantités ;
- une faible tension vapeur (ou faible volatilité) dans les conditions d'utilisation afin de limiter les pertes de solvant lors de la régénération ;
- une grande sélectivité ;
- une bonne stabilité ;
- une faible viscosité qui limite ainsi les pertes de charges dans le système ;
- un faible pouvoir corrosif ;
- une non toxicité et non inflammabilité ;
- un prix d'achat et une facilité d'approvisionnement.

Cinétique de réaction entre le CO₂ et les alcanolamines primaires et secondaires La réaction qui a lieu entre le CO₂ et une alcanolamine primaire ou secondaire est décrite par le mécanisme du zwitterion initialement proposé par Caplow (1968) puis réintroduit par Danckwerts (1979) et cité dans Vinel (2003).

Le mécanisme réactionnel est traditionnellement représenté par :



L'équation bilan est :



Si l'alcanolamine considérée est une amine primaire alors un des groupements R est un hydrogène et l'autre une ramification carbonée type CH₃ ou CH₂-CH₃... ; dans le cas d'une alcanolamine secondaire, deux groupements R sont des ramifications carbonées :

- exemple d'alcanolamine primaire, la MEA : H₂N-CH₂-CH₂-OH
- exemple d'alcanolamine secondaire, la DEA : HO-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-OH

Le mécanisme réactionnel comprend deux étapes :

- la formation d'un zwitterion, espèce instable globalement neutre mais localement chargée (cf. équation (1.30)), cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'amine ;
- la déprotonation du zwitterion par une base initialement présente dans le milieu (H₂O, amine, HO⁻) pour former un carbamate stable (cf. équations (1.31) à (1.33)). Cette déprotonation est également d'ordre 1 par rapport à la base intervenante.

La vitesse de réaction globale (mol.m⁻³.s⁻¹) est exprimée par :

$$R_{CO_2} = \frac{kr_2 C_{CO_2} C_B}{1 + \frac{kr_{-1}}{\sum kr_f C_F}} \quad (1.35)$$

Où $\sum kr_f C_F$ correspond à la déprotonation par les différentes bases du zwitterion formé. Dans le cas des solutions aqueuses, cette déprotonation est faite par l'amine, l'eau et les ions hydroxydes présents. Dans le cas de solutions non-aqueuses, la déprotonation est uniquement faite par l'amine.

Si le second terme au dénominateur est très petit devant 1, cela signifie que la déprotonation est quasi instantanée et que la formation du zwitterion est l'étape limitante. Il s'agit alors d'une réaction simple, d'ordre global égale à 2 et d'ordre partiel égale à 1 par rapport à chacun des réactifs. La vitesse de réaction devient alors :

$$R_{CO_2} = kr_2 C_{CO_2} C_B \quad (1.36)$$

Si le second terme est très supérieur à 1 alors la déprotonation est très lente devant la formation du zwitterion. La vitesse globale de réaction est :

$$R_{CO_2} = kr_2 C_{CO_2} C_B \frac{\sum kr_f C_F}{kr_{-1}} \quad (1.37)$$

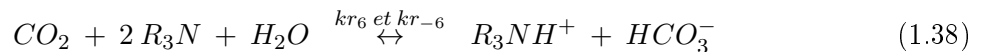
Dans le cas où l'alcanolamine utilisée est la MEA, l'ordre général de la réaction est 2 et les ordres partiels sont de 1 par rapport à l'amine et par rapport au CO_2 . D'autre part, la déprotonation du zwitterion formé entre le CO_2 et la MEA est considérée comme étant instantanée.

Différentes études ont été menées pour déterminer la constante cinétique de réaction entre le CO_2 et la MEA : Hikita et al. (1979), Versteeg et van Swaaij (1996) et Liao et Li (2002). Les corrélations sont rappelées dans le tableau (1.5) et leur valeurs à 295 K sont données. Les différentes corrélations présentes dans la littérature donnent des résultats similaires.

Tableau 1.5 – Constantes cinétiques du système H_2O -MEA- CO_2

Source	Expression de kr_{MEA}	Résultats à 295 K ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
Versteeg et van Swaaij (1996)	$kr_{MEA} = 9,77 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-4955,16}{T}\right)$	4,95
Hikita et al. (1979)	$kr_{MEA} = 4,4 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-5400}{T}\right)$	4,94
Liao et Li (2002)	$kr_{MEA} = 7,973 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-6243}{T}\right)$	5,14

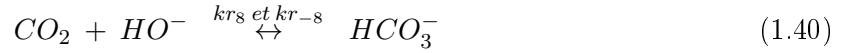
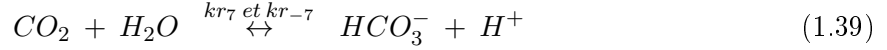
Cinétique de réaction entre le CO_2 et les alcanolamines tertiaires Donaldson et Nguyen (1980), cité dans Vinel (2003), ont établi le mécanisme généralement admis pour décrire la réaction entre le CO_2 et une alcanolamine tertiaire. Il s'agit d'une hydratation du CO_2 par catalyse basique dont la réaction globale s'écrit :



Où R est un groupement carboné type CH_3 , CH_2-CH_3 ,... La structure semi-développée de la MDEA est : $HO-CH_2-CH_2-N(-CH_3)-CH_2-CH_2-OH$

Le mécanisme montre que le CO_2 ne réagit pas directement avec l'alcanolamine. Cette observation est confirmée par les travaux de Versteeg et van Swaaij (1988) qui ont étudié l'absorption du CO_2 dans des solutions non-aqueuses de MDEA (l'eau est remplacée par de l'éthanol). Ils ont montré que seule l'absorption physique avait alors lieu.

Cependant tous les systèmes retenus dans cette thèse comportent de l'eau, il faut donc également prendre en compte la réaction du CO₂ avec l'eau et les ions hydroxyles présents dans un système CO₂-H₂O-Alcanolamine tertiaire :



La réaction entre le CO₂ et l'H₂O (cf. équation (1.39)) est très lente ($k_7 = 0,26 \text{ s}^{-1}$ à 298 K, selon Pinsent et al. (1956) et peut donc être négligée. Par contre, la réaction entre le CO₂ et les ions HO⁻ (cf. équation (1.40)) est très rapide et peut augmenter le transfert de matière, même pour de faibles concentrations en ions HO⁻.

Enfin, il est admis dans la littérature que la réaction entre le CO₂ et la MDEA est du pseudo premier ordre (Blauwhoff et al., 1984 ; Kim et Savage, 1987 ; Versteeg et van Swaaij, 1988 ; Tomcej et Otto, 1989). L'expression de vitesse de la réaction est de la forme :

$$R_{CO_2} = kr_{MDEA} C_{CO_2} C_{MDEA} + kr_{HO^-} C_{CO_2} C_{HO^-} \quad (1.41)$$

Versteeg et van Swaaij (1988) ont quant à eux déterminé la constante de réaction ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) entre le CO₂ et la MDEA pour des températures comprises entre 293 et 333 K :

$$kr_{MDEA} = 1,19 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-5103}{T}\right) \quad (1.42)$$

Ko et Li (2000) ont étudié la cinétique d'absorption du CO₂ par une solution aqueuse de MDEA pour des températures comprises entre 293 et 353 K et des concentrations en MDEA comprises entre 1,0 et 2,5 kmol.m⁻³. La constante cinétique suivante a été déterminée ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$kr_{MDEA} = 4,01 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-5400}{T}\right) \quad (1.43)$$

Les valeurs obtenues par ces deux corrélations sont présentées dans le tableau (1.6), elles sont équivalentes.

Tableau 1.6 – Constantes cinétiques du système MDEA-CO₂

Source	kr_{MDEA} à 295 K ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Versteeg et van Swaaij (1988)	$3,66 \cdot 10^{-3}$
Ko et Li (2000)	$4,50 \cdot 10^{-3}$

Enfin, la constante cinétique de la réaction entre le CO₂ et les ions HO⁻ (en $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), présente dans la littérature (Liao et Li (2002), Ko et Li (2000), Blauwhoff et al.(1982)), est définie par :

$$kr_{HO^-} = 10^{(-13,635 + \frac{289,5}{T})} \quad (1.44)$$

Nouveaux solvants Les alcanolamines primaires réagissent très vite avec le CO_2 et permettent d'augmenter de façon très significative le transfert de matière, mais elles nécessitent un apport d'énergie, sous forme de chaleur, important pour être régénérées. Les alcanolamines tertiaires au contraire n'ont pas besoin de beaucoup d'énergie pour être régénérées mais le facteur d'accélération qu'elles apportent est beaucoup plus faible que celui observé avec des alcanolamines primaires (cf. tableaux (1.5) et (1.6)). Ainsi, de nouveaux solvants ont été développés afin de pallier à ces inconvénients, tout en ayant le rendement de captage le plus élevé possible.

Les mélanges d'alcanolamines Les mélanges d'alcanolamines primaires ou secondaires avec des alcanolamines tertiaires sont utilisés afin d'améliorer le rendement d'absorption du CO_2 . En effet, les alcanolamines primaires ou secondaires réagissent plus rapidement avec le CO_2 pour former des carbamates. Cependant, elles sont également beaucoup plus corrosives que les alcanolamines tertiaires.

Dans chacun des mélanges, l'alcanolamine tertiaire est majoritaire et seule une faible quantité d'alcanolamine primaire ou secondaire est ajoutée (Paul et al. (2007, 2008), Kosaraju et al. (2005)). Le fait de mélanger deux types d'alcanolamines (primaire/tertiaire ou secondaire/tertiaire) permet de coupler les avantages de chacune tout en diminuant leurs inconvénients : efficacité de captage du mélange similaire à une alcanolamine primaire ou secondaire seule mais supérieure par rapport à une alcanolamine tertiaire seule, diminution de l'effet corrosif sur l'installation et de l'énergie nécessaire à la régénération par rapport à une alcanolamine primaire ou secondaire seule.

De plus, les alcanolamines primaires ou secondaires utilisées dans le cadre de mélanges sont en général des alcanolamines encombrées stériquement (PipéraZine dite PZ, TriEthylène TétrAmine dite TETA ou encore la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol dite AMP). Les réactions qu'elles ont avec le CO_2 conduisent à la formation de carbamate moins stable. En effet, la formation du zwitterion est plus lente du fait de leur encombrement stérique mais l'hydrolyse favorisée du carbamate permet de rendre globalement le processus plus rapide (Hook R.J., 1997 ; cité dans Descamps, 2004). Les concentrations en bicarbonates sont plus élevées et la capacité d'absorption de ces solvants est plus importante. Leurs capacités de désorption sont également facilitées et elles résistent mieux à la dégradation (Hook R.J., 1997 ; cité dans Descamps, 2004).

Amann (2007) a développé un solvant prometteur pour l'absorption chimique du CO_2 : un mélange MDEA-TETA.

Trois solvants chimiques (cf. figure (1.20)) sont ainsi retenus pour étudier le captage du CO_2 par absorption chimique :

- MEA (référence) : MonoEthanolAmine
- MDEA : MéthylDiEthanolAmine
- MDEA+TETA : MéthylDiEthanolAmine + TriEthylène TétrAmine

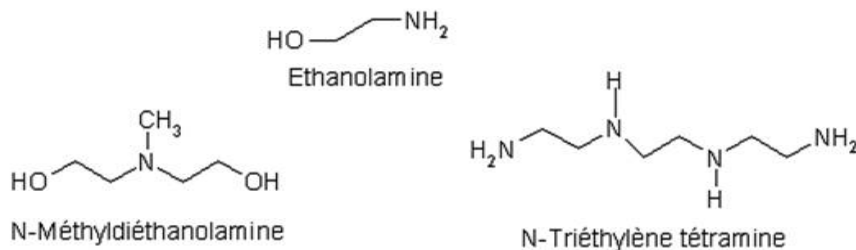


FIGURE 1.20 – Schéma semi-développé des molécules alcanolamines utilisées

Les liquides ioniques Les liquides ioniques (ILs) sont une combinaison cation/anion ayant une température de fusion inférieure à 100°C et souvent inférieure à la température ambiante.

L'emploi de liquides ioniques dans le captage du CO₂ est un concept récent qui présente un grand intérêt du fait de leurs caractéristiques :

- une grande variété de composés ;
- une stabilité thermique ;
- une pression de vapeur négligeable ;
- un comportement physico-chimique ajustable ;
- une solubilité élevée du CO₂.

La grande stabilité thermique permet entre autre de régénérer la phase liquide enrichie à des températures similaires à celles utilisées pour les solutions d'alcanolamines sans perte de solvant. Mais les liquides ioniques possèdent un inconvénient important : leurs viscosités élevées. Cependant, celle-ci peut être ajustée en choisissant une combinaison appropriée cation/anion. En effet, les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent à la fois du cation et de l'anion qui le compose. En faisant varier le cation ou l'anion, il est ainsi possible d'obtenir un solvant avec les propriétés désirées. Par exemple, leur capacité absorbante peut être grandement améliorée grâce à la fonctionnalisation avec des amines.

Pour le captage du CO₂ à des températures et des pressions élevées, cas du captage précombustion en cycle combiné avec gazéification intégrée (IGCC), l'emploi d'un liquide ionique ne pose pas de souci. Du fait de la haute température à laquelle se fait le captage, la viscosité du liquide ionique est beaucoup moins grande qu'à température ambiante.

Selon leur sélectivité, les liquides ioniques sont de bons candidats au captage du CO₂. Il existe certains liquides ioniques qui sont liquides à température ambiante et appelé des liquides ioniques à température ambiante (RTILs).

Le captage du CO₂ a également été étudié dans des solutions RTILs-amine par Camper et al. (2004). Ils ont mis en évidence que le carbamate formé entre le CO₂ et l'amine est insoluble dans le RTILs. Ainsi, en déplaçant le carbamate dans une phase étrangère cela permettrait d'améliorer le taux d'absorption limité du CO₂ à 0,5 mol/mol dans la MEA vers des valeurs plus élevées. De plus, la vitesse d'absorption est rapide, en moins de 15 minutes plus de 90% du CO₂ a réagi.

Sanchez et al. (2007) ont étudié le processus d'absorption du CO_2 par différents RTILs et comparé leur capacité d'absorption avec des liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs), fonctionnalisés avec des groupements amines ou hydroxyles. Leurs résultats montrent que la capacité d'absorption des TSILs est jusqu'à trois fois supérieure à celles des RTILs malgré des viscosités et des densités beaucoup plus élevées pour les TSILs. Ils ont également régénéré 5 fois la solution de TSILs à une température comprise entre 353 et 373 K sans noter de pertes visibles sur l'efficacité d'absorption. La capacité d'absorption du CO_2 a également pu être encore améliorée avec l'ajout d'eau au liquide ionique.

Afin de limiter l'impact d'une viscosité élevée sur le procédé, il est possible d'utiliser des mélanges de TSILs avec des RTILs où les TSILs sont adsorbés sur une membrane poreuse (SILMs). Un certain nombre d'essais ont été réalisés à propos de l'adsorption sur un support de RTILs ou TSILs pour le captage du CO_2 . L'objectif est de traiter les limitations dues à la viscosité mais également d'augmenter la surface de contact entre le gaz et le liquide ionique. Les membranes servant de support à des liquides ioniques (amine fonctionnalisée et TSILs) ont montré une sélectivité élevée et une bonne stabilité, réduisant ainsi l'impact négatif de la viscosité élevée des TSILs. Il s'avère que le SILM étudié par Hanioka et al. (2008) a une très grande stabilité, confirmé par une utilisation continue pendant 260 jours sans perte d'efficacité convoitée.

Ainsi, il apparaît que les liquides ioniques à température ambiante, à tâche spécifique ou encore adsorbé sur une membrane donnent des résultats prometteurs pour le captage du CO_2 . Néanmoins, seules la solubilité et la sélectivité des liquides ioniques par rapport au CO_2 dans des phases gaz basiques ont été étudiées sans présence d'eau ou de composés susceptibles d'inhiber l'absorption. Le choix d'une combinaison appropriée des paires d'ions de liquides ioniques, en particulier dans le cadre de la solubilité et de la viscosité du liquide doit être encore étudiée.

Malgré des premiers résultats très intéressants, les liquides ioniques doivent encore être étudié de manière plus approfondie notamment en ce qui concerne la régénération, l'absorption et les cycles absorption-désorption avant d'envisager une utilisation durable du procédé. Autrement dit, un équilibre entre le coût et la mise en œuvre doit être trouvé pour que ces solvants deviennent commercialement viables.

Diffusion du CO_2 dans les solutions aqueuses d'alcanolamines Comme le CO_2 réagit avec les alcanolamines, il est presque impossible de déterminer son coefficient de diffusion dans ces mêmes alcanolamines. Aussi, une analogie est faite avec le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux et dont la formule chimique est N_2O . Cette analogie a été démontrée par Clarke (1964), cité dans Cadours (1998) et Amann (2007). Elle est également utilisée pour déterminer la solubilité du CO_2 dans les alcanolamines.

$$D_{\text{CO}_2, \text{MEA}} = D_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}} \frac{D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}} \quad (1.45)$$

Versteeg et van Swaaij (1988) ont déterminé les corrélations des coefficients de diffusion du CO_2 et du N_2O (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans l'eau en fonction de la température grâce aux relations suivantes :

$$D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \quad (1.46)$$

$$D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}} = 5,06 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2371}{T}\right) \quad (1.47)$$

$$D_{N_2O,MEA} = D_{N_2O,H_2O} \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_l} \right)^{0,80} \quad (1.48)$$

Solubilité du CO₂ dans les alcanolamines La solubilité d'une espèce gazeuse A dans le liquide à une pression et une température donnée correspond à la concentration de ce gaz dissous dans le liquide lorsque l'équilibre est établi.

Dans le cas d'une solution idéale (corps pur à l'état gazeux et à l'état liquide), la loi de Raoult est appliquée :

$$P_A^* = P_v x_A \quad (1.49)$$

Avec P_A^* la pression partielle du composé A, P_v la pression de vapeur saturante à la même température et x_A la fraction molaire de A dans la phase liquide.

Dans le cas où il y a dissolution d'un composé gazeux dans une phase liquide, la loi de Henry, présentée ci dessous, est appliquée. Cette loi est également applicable à la fraction non dissoute présente à l'interface gaz-liquide dans le cas où il y a réaction chimique entre la phase gaz et un des solutés du liquide.

$$C_{A,l} = H P_A^* \quad (1.50)$$

Avec $C_{A,l}$ la concentration du composé A dans la phase liquide, à l'interface gaz-liquide, et H le coefficient de la loi de Henry (Pa.m³.mol⁻¹).

Des corrélations existent pour connaître le coefficient de la loi de Henry du CO₂ dans différentes alcanolamines telles que la MEA ou la MDEA. Ainsi, Al-Ghawas et al. (1989), cité dans Cadours (1998), ont développé une équation pour déterminer le coefficient de la loi de Henry du CO₂ dans une solution non-chargée de MDEA. Ce coefficient (kPa.m³.mol⁻¹) est ici fonction de la fraction massique d'alcanolamine (w_{MDEA}) et de la température (T en K). Elle est valable pour un domaine de température compris entre 288 et 323 K et des fractions massiques de MDEA allant jusqu'à 50% :

$$K_{10} = 2,01874 - 23,7638 w_{MDEA} + 290,092 w_{MDEA}^2 - 480,196 w_{MDEA}^3 \quad (1.51)$$

$$K_{11} = -813702 - 2480810 w_{MDEA} + 29201300 w_{MDEA}^2 - 4,7085200 w_{MDEA}^3 \quad (1.52)$$

$$K_{12} = 3135,49 - 15493,1 w_{MDEA} + 183987 w_{MDEA}^2 - 300562 w_{MDEA}^3 \quad (1.53)$$

$$H_{CO_2} = 0,01013 \exp \left(K_{10} + \frac{K_{11}}{T} + \frac{K_{12}}{T} \right) \quad (1.54)$$

Concernant le coefficient de la loi de Henry du CO₂ dans des solutions aqueuses non chargées de MEA, différentes corrélations ont été développées. Trois d'entre elles sont présentées ci-dessous :

- la corrélation de Versteeg et van Swaaij (1988), cité dans Cadours (1998), qui établit que le coefficient de la loi de Henry du CO₂, ici adimensionnel, dans une solution diluée de MEA est fonction de la concentration en MEA, de la température et de la solubilité du N₂O dans cette même solution (cf. équations (1.55) et (1.56)) :

$$H_{N_2O,MEA} = 0,598 + 0,00710^{-3} C_{MEA} - 0,02410^{-6} C_{MEA}^2 + 0,01510^{-9} C_{MEA}^3 - 0,00310^{-12} C_{MEA}^4 \quad (1.55)$$

$$H_{CO_2,MEA} = 3,04 H_{N_2O,MEA} \exp \left(\frac{-240}{T} \right) \quad (1.56)$$

- la corrélation de Reid et al. (1986) (cf. équation (1.57)) qui établit que le coefficient de la loi de Henry (kPa) d'un composé dans une solution diluée est fonction de la solubilité avec chacune des espèces dans la phase liquide et de la fraction molaire de celles-ci dans le mélange :

$$H_{CO_2, solution} = x_{CO_2} H_{CO_2, H_2O} + x_{MEA} H_{CO_2, MEA} \quad (1.57)$$

Les solubilités du CO₂ dans l'eau pure et la MEA pure sont obtenues à partir des corrélations d'Augsten et al. (1989) citées dans Amann (2007) et exprimées (kPa) :

$$H_{CO_2, H_2O} = 0,001 \exp \left(170,7126 - \frac{8477,771}{T} - 21,5743 \ln(T) + 0,005781 T \right) \quad (1.58)$$

$$H_{CO_2, MEA} = 0,001 \exp \left(89,546 - \frac{2934,6}{T} - 11,592 \ln(T) + 0,01644 T \right) \quad (1.59)$$

- la corrélation de Danckwerts (1970) établit un coefficient de la loi de Henry pour le CO₂ dans la MEA exprimé en atm.m³.kmol⁻¹. Celui-ci est fonction de la concentration initiale en amine et de la température.

$$H_{CO_2, MEA} = 10^{(5,3 - 0,035 C_{MEA}^{in} - \frac{1140}{T})} \quad (1.60)$$

Afin d'obtenir des constantes adimensionnelles, celles-ci sont divisées par la température et la constante des gaz parfaits, exceptée pour la corrélation de Reid et al. (1986) qui est divisée uniquement par la pression de fonctionnement du procédé.

Le tableau (1.7) permet de comparer les valeurs obtenues avec les différentes corrélations à 295 K et sous une pression de 2 bar (= 200 kPa).

Tableau 1.7 – Coefficients de la loi de Henry adimensionnalisés à 295 K et 2 bar

Source	$H_{CO_2, MEA}$ pour $w_{MEA} = 20\% \text{mass.}$	$H_{CO_2, MEA}$ pour $w_{MEA} = 30\% \text{mass.}$
Versteeg et van Swaaij	0,739	2,502
Reid et al.	0,685	0,656
Danckwerts	0,613	0,514

1.3.5 Modèle du pseudo 1^{er} ordre

Les phénomènes qui gouvernent le transfert de matière sont classiquement d'ordre diffusif et convectif. Ils sont fortement couplés et liés aux paramètres opératoires. Parce qu'il est difficile d'estimer correctement le coefficient de transfert de matière dans la membrane et côté calandre, il est par conséquent difficile de déterminer le coefficient de transfert de matière global.

Néanmoins, il existe une approche simple basée sur le système d'hypothèses suivant :

- réaction du pseudo premier ordre entre l'espèce captée et la phase liquide ;
- bilan matière sur la phase gaz : régime permanent, écoulement piston ;
- $k_{glob}.a_g$ (s⁻¹) est le taux de captage où k_{glob} est le coefficient de transfert de matière global (m.s⁻¹) et a_g l'aire interfaciale gaz-liquide (m².m⁻³). Le raisonnement se fait sur la phase gaz, ainsi, l'aire interfaciale est définie par le rapport de la surface d'échange gaz-membrane sur le volume de la phase gaz dans le contacteur. Le produit de ces deux paramètres permet de définir l'inverse du temps de transfert ;

- la concentration en espèce captée dans la phase liquide est suffisamment faible pour être négligeable ;
- température et pression sont constantes.

Ainsi, le résolu sur la phase gaz est défini par :

$$v_g \left(\frac{dC}{dz} \right) = -k_{glob} a_g C \quad (1.61)$$

L'hypothèse d'une vitesse superficielle gaz (u_g , m.s^{-1}) constante induit un débit d'entrée Q_g^{in} égal au débit de sortie Q_g^{out} ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). Ainsi, l'équation de l'efficacité de captage (cf. équation (1.2)), η , devient :

$$\eta = \frac{Q_g^{in} C_{CO_2,g}^{in} - Q_g^{out} C_{CO_2,g}^{out}}{Q_g^{in} C_{CO_2,g}^{in}} = \frac{C_{CO_2,g}^{in} - C_{CO_2,g}^{out}}{C_{CO_2,g}^{in}} = 1 - \frac{C_{CO_2,g}^{out}}{C_{CO_2,g}^{in}} \quad (1.62)$$

Le bilan matière sur des fibres de longueur L (m) (cf. équation (1.62)) devient :

$$-\frac{v_g}{L} \ln(1 - \eta) = k_{glob} a_g \quad (1.63)$$

Cette équation peut se réécrire :

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-k_{glob} a_g L}{v_g}\right) \quad (1.64)$$

Cette approche utilise le rapport adimensionnel entre le temps de transfert, défini par le paramètre $\frac{1}{k_{glob} a_g}$, et le temps de contact, défini par $\frac{L}{v_g}$ pour évaluer les performances de captage du procédé. Le modèle du pseudo 1^{er} ordre est ainsi régulièrement utilisé dans la littérature pour comparer résultats expérimentaux et résultats simulés (Bottino et al. (2008), Wickramasinghe et al. (1993), Qi et Cussler (1985a et 1985b)) permettant ainsi une première estimation de la valeur du coefficient de transfert de matière global k_{glob} .

Limites du modèle simple Néanmoins, le jeu d'hypothèses mis en place pour valider son utilisation est très limitant.

En effet, le modèle ne raisonne que sur la phase gaz et ne considère pas l'hydrodynamique de la phase liquide, or celle-ci représente la principale résistance au transfert de matière.

De plus, la réaction prise en compte doit être du pseudo premier ordre. Dans le cas de l'absorption du CO_2 par de la MEA, cette condition n'est valable que lorsque la MEA est en très large excès et que sa concentration varie peu. Autrement dit, cette hypothèse n'est valable que dans le cas d'une faible fraction de CO_2 dans la phase gaz ou d'une faible efficacité de captage. A l'échelle industrielle et pour des raisons économiques, il est souhaitable d'avoir un important taux de charge de la MEA utilisée. De plus, les fumées traitées ont une fraction volumique de CO_2 de l'ordre 3 à 15%vol., l'efficacité visée étant de 90%, la perte de CO_2 des fumées induit une diminution non négligeable de la vitesse de passage gaz. Les hypothèses du modèle ne sont plus vérifiées, celui-ci n'est donc pas applicable à l'échelle industrielle. Cependant, il permet tout de même d'obtenir un premier ordre de grandeur de la résistance globale au transfert de matière.

1.3.6 Modèle 2D

Bien que le modèle du pseudo 1^{er} ordre soit régulièrement utilisé par les auteurs, la très grande majorité des modèles mis en place et présentés dans la littérature sont des modèles bi-dimensionnels ou le profil hydrodynamique est considéré uniquement dans une région de transfert (Keshavarz et al., 2008 ; Lu et al. 2007 ; Gong et al. 2006 ; Dindore et al. 2005 ; Lu et al. 2005 ; Wang et al. 2005 ; Kumar et al., 2003) ou dans les trois régions traversées (cf. figure (1.11), Faiz et al., 2011 ; Faiz et al., 2009 ; Shirazian et al., 2009 ; Al-Marzouqi et al., 2008a et 2008b ; Zhang et al., 2008).

Prenons comme approche le cas où l'espèce A diffuse de la phase gaz à travers la membrane puis vers la phase liquide dans laquelle elle réagit avec l'espèce B, les deux phases circulent à contre-courant l'une de l'autre pour une meilleure force motrice de transfert.

Les bilans matières dans chacune des régions sont :

- Dans la phase gaz : Il n'y a pas de réaction entre A et un autre composé de la phase gaz

$$u_z \frac{\partial C_{A,g}}{\partial z} = D_{A,g} \frac{\partial^2 C_{A,g}}{\partial r^2} + D_{A,g} \frac{\partial C_{A,g}}{\partial r} \quad (1.65)$$

- Dans la membrane :
 - Partie non-mouillée

$$D_{A,m1} \frac{\partial^2 C_{A,m1}}{\partial r^2} + D_{A,m1} \frac{\partial C_{A,m1}}{\partial r} = 0 \quad (1.66)$$

- Partie mouillée

$$D_{A,m2} \frac{\partial^2 C_{A,m2}}{\partial r^2} + D_{A,m2} \frac{\partial C_{A,m2}}{\partial r} + R_A = 0 \quad (1.67)$$

$$D_{B,m2} \frac{\partial^2 C_{B,m2}}{\partial r^2} + D_{B,m2} \frac{\partial C_{B,m2}}{\partial r} + R_B = 0 \quad (1.68)$$

- Dans la phase liquide :

$$u_z \frac{\partial C_{A,l}}{\partial z} = D_{A,l} \frac{\partial^2 C_{A,l}}{\partial r^2} + D_{A,l} \frac{\partial C_{A,l}}{\partial r} + R_A \quad (1.69)$$

$$u_z \frac{\partial C_{B,l}}{\partial z} = D_{B,l} \frac{\partial^2 C_{B,l}}{\partial r^2} + D_{B,l} \frac{\partial C_{B,l}}{\partial r} + R_B \quad (1.70)$$

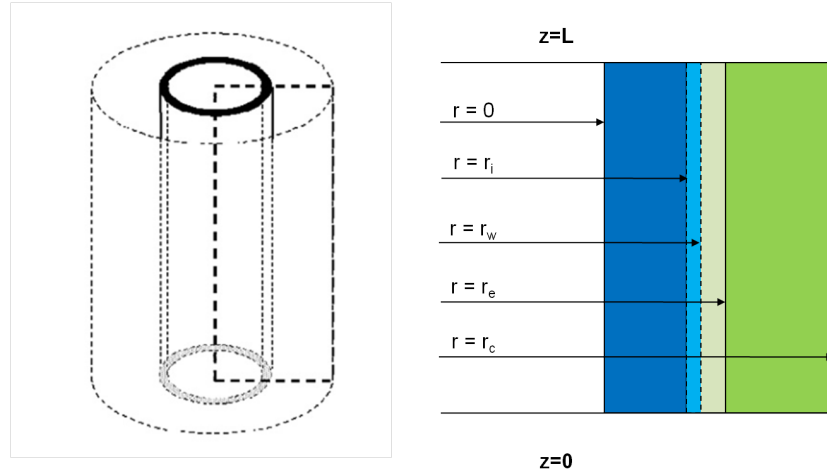
Avec :

- u_z : profil développé de la vitesse de la phase (m.s⁻¹)
- $D_{A,g}$, $D_{A,m1}$, $D_{A,m2}$ et $D_{A,l}$: coefficient de diffusion de A respectivement dans la phase gaz, dans la membrane non-mouillée, dans la membrane mouillée et dans le liquide (m².s⁻¹)
- $D_{B,m2}$ et $D_{B,l}$: coefficient de diffusion de B respectivement dans la membrane mouillée et dans le liquide (m².s⁻¹)
- $C_{A,g}$, $C_{A,m1}$, $C_{A,m2}$ et $C_{A,l}$: concentration de A respectivement dans la phase gaz, dans la membrane non-mouillée, dans la membrane mouillée et dans le liquide (mol.m⁻³)
- $C_{B,m2}$ et $C_{B,l}$: concentration de B respectivement dans la membrane mouillée et dans le liquide (mol.m⁻³)
- R_A et R_B : cinétique de la réaction A-B respectivement par rapport à A, avec ν_A le facteur stoechiométrique de A : $R_A = \nu_A k_{AB} C_A C_B$, et par rapport à B, avec ν_B le facteur stoechiométrique de B : $R_B = \nu_B R_A$.

Afin de prendre en compte les effets de dispersion, il est nécessaire de définir dans un premier temps les différents rayons à prendre en compte (cf. figure (1.21)).

Avec :

- r_i : rayon interne des fibres (m)
- r_w : rayon de la partie mouillée de la membrane (m)
- r_e : rayon externe des fibres (m)
- r_c : rayon de la calandre = rayon du module (m)



Al-Marzouqi et al., *Separ Purif Tech.*, 62 (2008) 499-506

FIGURE 1.21 – Représentation du contacteur membranaire utilisé pour la modélisation

La résolution du système d'équations défini ci-dessus impose la considération des conditions aux limites suivantes :

- Dans le cas où un profil hydrodynamique est considéré dans toutes les zones de transferts (fibres non-mouillées : $r_w = r_i$, fibres mouillées $r_w = r_e$) :
 - A l'intérieur des fibres
 - à $z = 0$ et $\forall r$, $C_{A,fib} = 0$ et $C_{B,fib} = C_B^{in}$
 - à $r = 0$ et $\forall z$, $\frac{\partial C_{fibre}}{\partial r} = 0$, c'est une condition de symétrie valable pour toutes les espèces présentes à l'intérieur des fibres
 - à $r = r_i$ et $\forall z$, $C_{A,fib} = C_{A,m2}$ et $C_{B,fib} = C_{B,m2}$
 - Dans la membrane, partie non mouillée
 - à $r = r_e$ et $\forall z$, $C_{A,m1} = C_{A,c}$ et $C_{B,m1} = C_{B,fib}$
 - à $r = r_w$ et $\forall z$, $\frac{\partial C_{fibre}}{\partial r} = 0$, c'est une condition de symétrie valable pour toutes les espèces présentes à l'intérieur des fibres
 - Dans la membrane, partie mouillée
 - à $r = r_i$ et $\forall z$, $C_{A,m2} = C_{A,fib}$
 - à $r = r_w$ et $\forall z$, $C_{A,m2} = \frac{\partial C_{A,m1}}{m}$
- A l'intérieur de la calandre
 - à $z = L$ et $\forall r$, $C_{A,c} = C_A^{in}$
 - à $r = r_e$ et $\forall z$, $C_{A,c} = C_{A,m1}$

- à $r = r_c$ et $\forall z$, $\frac{\partial C_{A,calandre}}{\partial r} = 0$, c'est une condition de symétrie valable pour toutes les espèces présentes dans la calandre
- Dans le cas où le profil hydrodynamique n'est considéré que dans une seule zone de transfert :
 - Raisonnement par rapport à la phase liquide
 - à $z = 0$ et $\forall r$, $C_{A,g} = 0$ et $C_{B,l} = C_B^{in}$
 - à $r = 0$ ou $r = r_c$ et $\forall z$, $\frac{\partial C_{fibre}}{\partial r} = 0$, c'est une condition de symétrie valable pour toutes les espèces présentes dans la région concernée
 - à $r = r_{i ou e}$ et $\forall z$, $D_{A,l} \frac{\partial C_{A,l}}{\partial r} = k_{ext} ((C_{A,g} - C_{A,ml}))$
 - à $z = L$ et $\forall r$, $C_{A,g} = C_A^{in}$
 - Raisonnement par rapport à la phase gaz
 - à $z = 0$ et $\forall r$, $C_{A,g} = C_A^{in}$ et $C_{B,l} = 0$
 - à $r = 0$ ou $r = r_c$ et $\forall z$, $\frac{\partial C_{fibre}}{\partial r} = 0$, c'est une condition de symétrie valable pour toutes les espèces présentes dans la région concernée
 - à $r = r_{i ou e}$ et $\forall z$, $D_{A,g} \frac{\partial C_{A,g}}{\partial r} = k_{ext} ((C_{A,mg} - C_{A,l}))$
 - à $z = L$ et $\forall r$, $C_{A,g} = C_A^{in}$

L'écoulement piston n'est pas considéré dans cette approche, aussi un profil de vitesse développé en régime laminaire est défini :

- Pour une circulation du fluide à l'intérieur des fibres :

$$u_z = 2 \langle u \rangle \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \quad (1.71)$$

- Pour une circulation du fluide côté calandre, le modèle de surface libre de Happel (cf. figure (1.22)) est utilisé, avec $r_g = r_e \sqrt{\frac{1}{1-\phi}}$, le rayon de la surface libre de Happel (m) :

$$u_z = 2 \langle u \rangle \left[1 - \left(\frac{r_e}{r_g} \right)^2 \right] \left[\frac{\left(\frac{r}{r_g} \right)^2 - \left(\frac{r_e}{r_g} \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{r_e}{r_g} \right)}{3 + \left(\frac{r_e}{r_g} \right)^4 - 4 \left(\frac{r_e}{r_g} \right)^2 + 4 \ln \left(\frac{r_e}{r_g} \right)} \right] \quad (1.72)$$

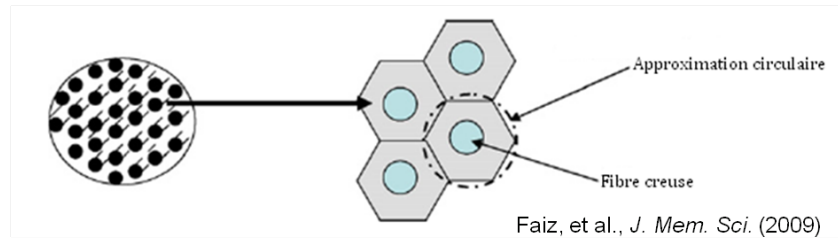


FIGURE 1.22 – Modèle de la surface libre de Happel

1.3.6.1 Etat de l'art de la modélisation du transfert de matière dans un contacteur membranaire

Le tableau (1.8) présente une liste non exhaustive des différentes approches disponibles dans la littérature pour l'absorption gaz-liquide à travers un contacteur membranaire.

Tableau 1.8 – Etat de l’art de la modélisation du transfert de matière dans un contacteur membranaire

Références	Modèles	Méthodes de résolution	Paramètre ajustable	Validation	Logiciel
Malek et al. (1997)	Modèle 2D	Eléments finis	D_m	-	-
Kim et Yang (2000)	Modèle 2D	Différences finies	D_m	Expériences	-
Hoff (2003)	Modèle 2D	Différences finies	-	Expériences	Matlab
Mavroudi et al. (2003)	Modèle 1D-2D	Différences finies	k_m	Expériences	-
Wang et al. (2004)	Modèle 1D-2D	Eléments finis	-	Littérature	-
Lu et al. (2005)	Modèle 1D-2D	Equation de Euler	k_m	Expériences	Matlab
Wang et al. (2005)	Modèle 1D-2D	Eléments finis	k_m	Expériences	-
Lu et al. (2007)	Modèle 1D-2D	Equation de Euler	k_m	Expériences	Matlab
Paul et al.(2007)	Modèle 2D	pdepe	-	Expériences	Matlab
Al-Marzouqi et al. (2008a et b)	Modèle 2D	Eléments finis	D_m	-	Cmsol
Paul et al. (2008)	Modèle 2D	pdex4	k_m	Littérature	Matlab
Shirazian et al. (2009)	Modèle 3D	Eléments finis	k_m	-	Cmsol
Khaisri et al. (2010)	Modèle 1D	-	aucun	Expériences	Matlab
Zhang et al. (2010)	Modèle 2D	Volumes finis	-	Expériences	-
Faiz et al. (2011)	Modèle 3D et 2D	-	aucun	Expériences	

1.4 Conclusion et objectifs de la thèse

La diminution de la quantité de CO_2 émis chaque année est un des enjeux majeurs de la lutte contre les émissions des gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte que de nombreuses études ont été menées par les équipes de recherche du monde entier pour créer, améliorer et optimiser les différentes techniques de captage disponibles aujourd'hui.

L'utilisation de contacteur membranaire a depuis longtemps montré son intérêt pour la séparation gaz-liquide. Les contacteurs membranaires permettent une grande flexibilité opérationnelle du fait de la séparation de la phase gaz et de la phase liquide qui sont ainsi contrôlées indépendamment l'une de l'autre. Le procédé d'absorption à travers une membrane est également un procédé beaucoup plus compact que le procédé d'absorption classique utilisant une colonne à garnissage, il permet d'intensifier le transfert. Enfin, la modularité des contacteurs membranaires et l'aire interfaciale constante en font un procédé qui non seulement est facile à mettre en place mais également à dimensionner.

Néanmoins, les matériaux traditionnellement utilisés pour la fabrication des fibres creuses ne sont pas sélectifs mais sensibles à la phase liquide et aux à-coups de pression. Ainsi, la phase liquide est d'une part responsable de la dégradation du contacteur en réagissant avec le matériau et d'autre part en pénétrant à l'intérieur des pores de la membrane, elle est donc potentiellement responsable de la diminution du flux de transfert en augmentant la résistance de la membrane.

Afin de pallier à ces inconvénients majeurs qui sont un frein au développement de ce procédé à l'échelle industrielle, de nouveaux types de contacteurs membranaires ont fait leur apparition ces dernières années. Il s'agit de fibres composites : un support macroporeux recouvert soit à l'extérieur soit à l'intérieur d'une fine couche de polymère dense.

Plusieurs questions se posent : faut-il associer un support macroporeux hydrophobe au polymère ou bien celui-ci peut-il être hydrophile ? Quel est le potentiel de captage de telles fibres ? Comment leur comportement évolue-t-il avec les conditions opératoires ? Quelle est la part de la peau dense dans la résistance de la membrane ?

Afin de répondre à ces questions, l'influence de différents paramètres tels que la pression, la température, la composition des phases, leur vitesse de passage, la géométrie du module seront évalués.

La phase liquide la mieux adaptée à l'absorption de gaz acides est une solution aqueuse de MEA à 30%mass. Ce solvant est le plus utilisé industriellement pour le lavage des gaz bien qu'il s'agisse d'un composé très corrosif et qui du fait de sa grande réactivité vis-à-vis du CO_2 nécessite une très grande quantité d'énergie pour être régénéré.

C'est pour cette raison que de nouveaux solvants ont émergé ces dernières années dans la littérature. Deux grandes catégories se distinguent : les mélanges d'alcanolamines et les liquides ioniques. Les mélanges d'alcanolamines, mélanges d'amines tertiaires et primaires, permettent d'améliorer l'efficacité de captage par rapport à l'amine tertiaire seule et de réduire l'énergie nécessaire à la régénération par rapport à une amine primaire. Les liquides ioniques ont quant à eux des viscosités plus élevées que les alcanolamines mais sont plus sélectifs du fait des charges qu'ils portent.

La question principale qui se pose est de savoir si ce type de solvant peut être utilisé en association avec un contacteur membranaire ? Son intérêt est-il réellement intéressant dans le cas de l'absorption à travers un contacteur membranaire, compte tenu des quantités plus faibles de solvants utilisés ?

La mise en équation des phénomènes physiques présents lors de l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse d'alcanolamine à travers une membrane est décrite par le modèle des résistances en série. Les équations différentielles de transfert de matière peuvent être résolues grâce à la connaissance de l'hydrodynamique et aux propriétés physico-chimiques de chacune des phases. A priori, les paramètres les plus influents sont la solubilité, la réactivité et la diffusivité du CO_2 dans la phase gaz et dans la phase liquide. La détermination du coefficient de transfert de matière de la membrane est également un paramètre important.

A partir de la revue bibliographique présentée ci-dessus, les questions qui se sont posées et auxquelles cette thèse souhaite apporter des éléments de réponse sont :

- **Quelle est l'influence de la nature des matériaux, des paramètres géométriques et opératoires sur les propriétés de transfert de matière et sur la stabilité des performances des contacteurs membranaires ?**
- **Quel niveau de complexité des approches mathématiques est nécessaire à la prédiction des performances du contacteur membranaire dans des conditions opératoires choisies ?**
- **Est-il possible d'utiliser la où les approches les plus satisfaisantes afin d'estimer les performances d'intensification optimales dans un contexte industriel ?**

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1 Matériels

2.1.1 Membranes : fibres creuses polymères

Différentes fibres creuses sont utilisées :

- Des fibres microporeuses : Polytétrafluoroéthylène (PTFE), Polypropylène (PP), Polyéther-sulfone (PES)
- Des fibres composites : Oxyplus (PP-PMP), PP-Téflon AF, PP-PTMSP (Poly(1-TriMéthylSilyl-1-Propyne)), PES-Téflon AF, PES-PTMSP

Les fibres PTFE sont des fibres creuses microporeuses les plus hydrophobes actuellement disponibles sur le marché. Néanmoins, comme toutes les fibres microporeuses, elles peuvent être sensibles au mouillage au-delà d'un temps de contact continu avec la phase liquide suffisamment long, elles sont également très onéreuses.

Les fibres composites sont constituées d'un polymère poreux (le support) recouvert d'une fine couche d'un second polymère dense (la peau).

Deux supports microporeux sont étudiés : PP et PES. Le PP (fibres Oxyphan de chez Membrana) est un polymère hydrophobe très utilisé pour le captage du CO_2 par un contacteur membranaire du fait de son faible coût. Néanmoins, il est nettement moins hydrophobe que le PTFE, il est donc susceptible de se mouiller plus rapidement. Le PES, fabriqué et fourni par Polymem, est un polymère hydrophile très résistant à de nombreux produits chimiques et utilisé en traitement de l'eau, il est lui aussi peu coûteux.

Deux polymères sont retenus de part leurs grandes perméabilités au CO_2 et de leurs résistances aux solvants chimiques utilisés : le Téflon AF, de chez DuPont Fluoropolymer Solutions, et le PTMSP, de ABCR GmbH & CO.KG. Les fibres composites Oxyplus sont des fibres commerciales (Membrana) classiquement utilisées en chirurgie cardiaque pour l'oxygénation du sang, elles sont ici utilisées comme fibres composites de référence.

Concernant les autres fibres composites, le recouvrement par le polymère dense est fait par le LGC (Laboratoire Génie Chimique, Toulouse). Les méthodes utilisées sont décrites dans plusieurs documents (Nguyen et al., 2011 ; Nguyen, 2010), et ne seront pas abordées ici.

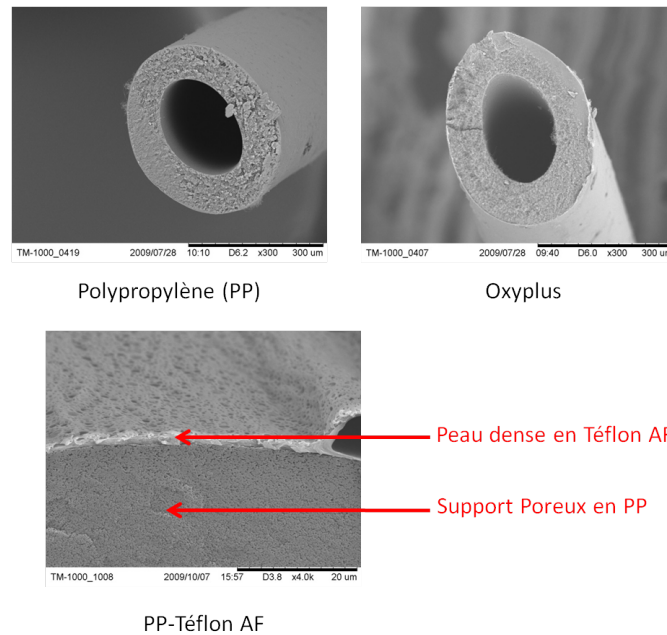


FIGURE 2.1 – Photos MEB du LGC de certaines des fibres utilisées

2.1.2 Contacteurs membranaires

Les fibres sont encollées dans des carters pour former les contacteurs membranaires. Cette étape est réalisée pour les modules de fibres PTFE par Polymem et pour les autres fibres (PP et fibres composites) par le LGC (cf. figures (2.2) et (2.3)).

Les tableaux (2.1) à (2.4) récapitulent les caractéristiques géométriques respectives des modules à base de fibres microporeuses, des modules Oxyplus et des modules composites.

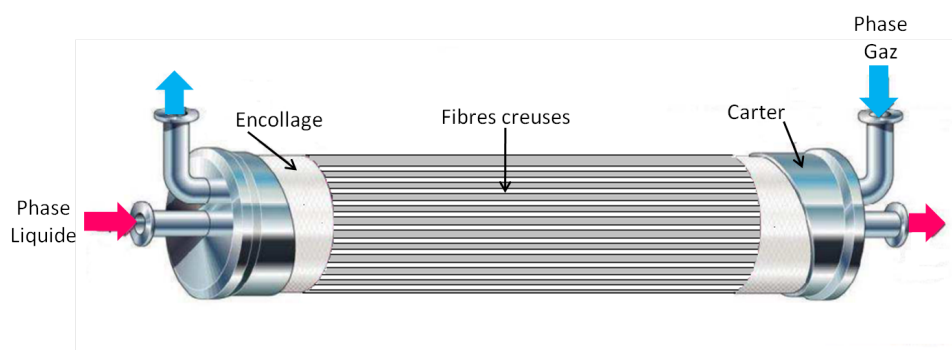


FIGURE 2.2 – Schéma d'un module membranaire

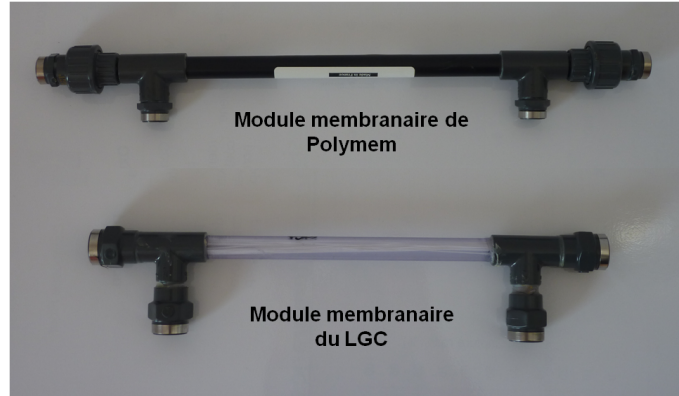


FIGURE 2.3 – Deux des contacteurs membranaires utilisés durant la thèse

Tableau 2.1 – Paramètres géométriques des modules microporeux

	PTFE	PTFE	PP
Nombre de fibres (–)	119	27	54
Diamètre interne des fibres (m)	$430 \cdot 10^{-6}$	$430 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$
Diamètre externe des fibres (m)	$870 \cdot 10^{-6}$	$870 \cdot 10^{-6}$	$380 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la membrane δ (m)	$220 \cdot 10^{-6}$	$220 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$
Longueur des fibres (m)	0,35	0,35	0,29
Longueur efficace des fibres L (m)	0,30	0,30	0,24
Porosité de la membrane ϵ (%)	33,6	33,6	-
Taux de remplissage φ (-)	0,60	0,13	0,05
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a (m ² .m ⁻³)	1331	302	358

2.1.3 Mélanges gazeux

Un mélange CO₂/N₂ est utilisé comme phase gaz. Les gaz utilisés, fournis par Air Liquide au CEP et Messer au LRGP, sont sous forme de bouteilles de CO₂ pur ($\geq 99,5$ %) et de N₂ pur ($> 99,99\%$).

La fraction volumique de CO₂ dans la phase gaz est ajustée par débitmètres massiques. Elle est comprise entre 5 et 90%vol..

2.1.4 Solvants

Différentes alcanolamines en solutions aqueuses sont étudiées pour le captage du CO₂ à travers un contacteur membranaire. Elles sont présentées ci-dessous.

Tableau 2.2 – Paramètres géométriques des fibres composites n°1, modules Oxyplus

Nombre de fibres (-)	54	210	290	463	579
Diamètre interne du module (m)	1,24 10^{-2}	1,24 10^{-2}	1,24 10^{-2}	1,24 10^{-2}	1,24 10^{-2}
Diamètre interne des fibres (m)	200 10^{-6}	200 10^{-6}	200 10^{-6}	200 10^{-6}	200 10^{-6}
Diamètre externe des fibres (m)	380 10^{-6}	380 10^{-6}	380 10^{-6}	380 10^{-6}	380 10^{-6}
Epaisseur de la membrane δ (m)	$90 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la peau dense (m)	≤ 1 10^{-6}	≤ 1 10^{-6}	≤ 1 10^{-6}	≤ 1 10^{-6}	≤ 1 10^{-6}
Longueur des fibres (m)	0,29	0,29	0,26	0,19	0,17
Longueur efficace des fibres L (m)	0,24	0,24	0,21	0,14	0,12
Taux de remplissage φ (-)	0,05	0,18	0,25	0,40	0,50
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	1,55 10^{-2}	6,02 10^{-2}	7,27 10^{-2}	7,74 10^{-2}	8,29 10^{-2}
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	486	1889	2608	4164	5208

Tableau 2.3 – Paramètres géométriques des fibres composites n°2, support PP

	PP-PTMSP	PP-Téflon AF	PP-Téflon AF
Nombre de fibres (-)	210	210	54
Diamètre interne du module (m)	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
Diamètre interne des fibres (m)	$280 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$	$280 \cdot 10^{-6}$
Diamètre externe des fibres (m)	$383,8 \cdot 10^{-6}$	$384,2 \cdot 10^{-6}$	$383,8 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la membrane δ (m)	$51,9 \cdot 10^{-6}$	$52,1 \cdot 10^{-6}$	$51,9 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la peau dense (m)	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Longueur des fibres (m)	0,35	0,37	0,29
Longueur efficace des fibres L (m)	0,30	0,32	0,24
Taux de remplissage φ (-)	0,18	0,18	0,05
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	$6,08 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	1908	1910	486

2.1.4.1 La MonoEthanolAmine

La MonoEthanolAmine ou MEA est, en solution aqueuse, le solvant de référence pour le captage du CO₂ aussi bien dans des colonnes d'absorption qu'avec des modules membranaires. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le tableau (2.5).

La MEA utilisée provient de chez Siglma-Aldrich, elle est de qualité ReagentPlus, soit d'une pureté supérieure à 99%. Elle est utilisée telle quelle, sans traitement préalable.

Néanmoins, la MEA présente deux inconvénients majeurs : une énergie de régénération élevée et une tendance à corroder les unités, en particulier pour des teneurs en masse supérieures à 30%.

Tableau 2.4 – Paramètres géométriques des fibres composites n°3, support PES

	PES-PTMSP	PES-Téflon AF
Nombre de fibres (-)	120	120
Diamètre interne du module (m)	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
Diamètre interne des fibres (m)	$300 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$
Diamètre externe des fibres (m)	$502,54 \cdot 10^{-6}$	$503,8 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la membrane δ (m)	$101,27 \cdot 10^{-6}$	$101,9 \cdot 10^{-6}$
Epaisseur de la peau dense (m)	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Longueur des fibres (m)	0,36	0,37
Longueur efficace des fibres L (m)	0,31	0,32
Taux de remplissage φ (-)	0,20	0,20
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	$5,87 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	1592	1588

Tableau 2.5 – Propriétés physico-chimiques principales de la MEA (Source : CSST ; Cadours, 1998)

Formule chimique	HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Masse molaire	61,08 g.mol ⁻¹
Densité	1,018 à 20 °C
Viscosité	$25 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 20°C
Température d'ébullition	170,8 °C
Solubilité dans l'eau	miscible
$\Delta H_{CO_2,MEA}$	84,4 kJ.mol ⁻¹

2.1.4.2 La MéthylDiEthanolAmine

Contrairement à la MEA, la MéthylDiEthanolAmine ou MDEA est une alcanolamine tertiaire de faible réactivité vis-à-vis du CO₂ (1000 fois moins que la MEA), elle nécessite peu d'énergie de régénération. Elle est aussi moins corrosive. La MDEA est très généralement associée dans des mélanges d'alcanolamines afin de limiter la chaleur de régénération nécessaire, la réactivité étant apportée par la seconde alcanolamine du mélange : généralement une alcanolamine primaire ou secondaire. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le tableau (2.6). La MDEA utilisée provient de chez Sigma-Aldrich, elle est de pureté supérieure 99%.

Tableau 2.6 – Propriétés physico-chimiques principales de la MDEA (Source : CSST ; Cadours, 1998)

Formule chimique	$\text{CH}_3\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_2$
Masse molaire	119 g.mol ⁻¹
Densité	1,038 à 20°C
Viscosité	101 10 ⁻³ Pa.s à 20°C
Température d'ébullition	247°C
Solubilité dans l'eau	miscible
$\Delta H_{\text{CO}_2, \text{MDEA}}$	48,5 kJ.mol ⁻¹

2.1.4.3 La TriEthylène TétrAmine

La TriEthylène TétrAmine, ou TETA, est une amine primaire stériquement encombrée très réactive vis-à-vis du CO₂ grâce à ses quatres sites amino. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le tableau (2.7).

La TETA utilisée provient de chez Fluka, elle est de pureté supérieure à 70%, ses impuretés sont :

- N,N'-Bis -(2-aminoethyl)piperazine : 11-13%
- N-[1-(2-Piperazin-1-yl-ethyl)]-ethane -1,2-diamine : 11-13%
- N-[1-(2-Piperazin-1-yl-ethyl)]-ethane -1,2-diamine : 4-6%
- Diethylenetriamine : ≤ 3%
- Diethylenetriamine : ≤ 0,5%

Par ailleurs, la TETA possède également une tension de vapeur plus faible que celle de la MEA ce qui permet de limiter les pertes dans le cas d'une colonne d'absorption gaz-liquide. Elle est couplée à la MDEA afin d'obtenir un mélange hautement réactif vis-à-vis du CO₂ mais peu énergivore à régénérer grâce à la présence de MDEA. Ce mélange d'amines a été mis au point par Amann (2007).

Tableau 2.7 – Propriétés physico-chimiques principales de la TETA (Source : CSST)

Formule chimique	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$
Masse molaire	146,24 g.mol ⁻¹
Densité	0,9818 à 20°C
Viscosité	26,7 10 ⁻³ Pa.s à 20°C
Température d'ébullition	266°C
Solubilité dans l'eau	miscible

2.1.4.4 Préparation des phases liquides

La quantité d'alcanolamine ainsi que la quantité d'eau distillée nécessaires sont mesurées par pesée. Le mélange est ensuite agité afin d'obtenir une solution homogène. Ni prétraitement, ni filtration ne sont nécessaires compte tenu de la qualité et de la pureté des solutions préparées.

Le tableau (2.8) présente les différentes solutions d'alcanolamines utilisées.

Tableau 2.8 – Fraction d’alcanolamine en solution aqueuse

MEA	20 à 90 %mass.
MDEA	25 et 50 %mass.
MDEA+TETA	(18+6) et (40+6) %mass.

2.2 Méthodes

2.2.1 Montage expérimental d’absorption gaz-liquide avec des contacteurs membranaires

L’absorption du CO_2 par une solution aqueuse d’alcanolamine à travers différents types de contacteurs membranaires a été réalisée à l’aide de deux montages de laboratoire présentés ci-dessous (cf. figures (2.4) à (2.7)).

Dans le cas des fibres composites et compte tenu de la présence d’une peau dense sur la surface externe des fibres, le liquide circule côté calandre (à l’extérieur des fibres) et le gaz côté lumen (à l’intérieur des fibres).

Dans le cas des fibres microporeuses, le liquide circule à l’intérieur des fibres et le gaz à l’extérieur. Pour toutes les expériences menées, les deux phases circulent à contre-courant.

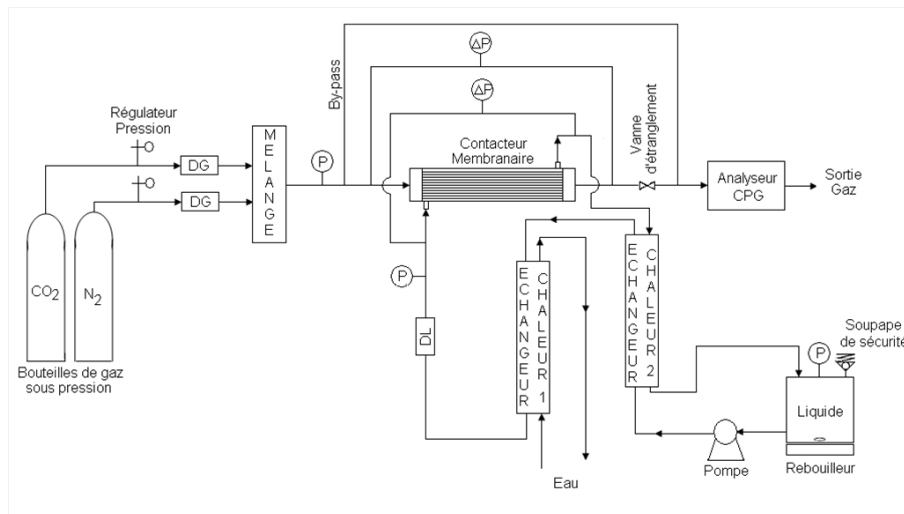


FIGURE 2.4 – Schéma du montage expérimental d’absorption-désorption continu au CEP

La composition et le débit de la phase gaz sont réglés par des débitmètres massiques (DG), dans le cas du montage CEP un deuxième débitmètre peut être utilisé pour plus de précision à des débits inférieurs à $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Sur le montage LRGP, des débitmètres à bulles de savon sont également utilisés pour contrôler le débit de la phase gaz en amont et en aval du contacteur membranaire.

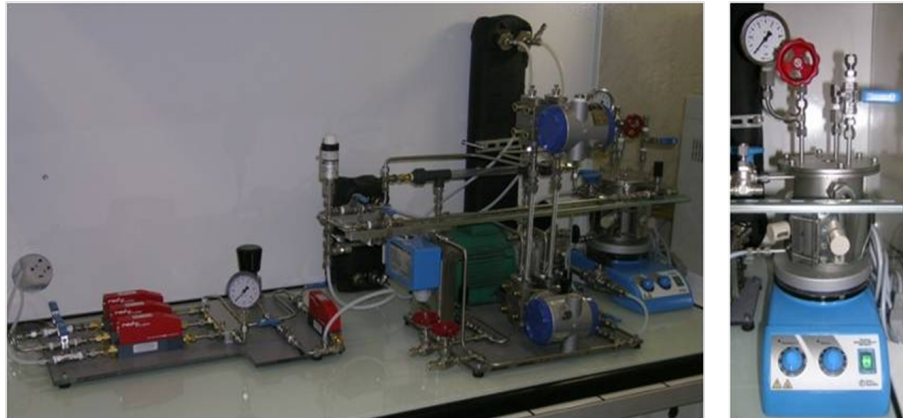


FIGURE 2.5 – Montage CEP

La pression de la phase gaz est contrôlée par les manodétendeurs sur les bouteilles. Sur le montage du CEP, une vanne d'étranglement en sortie du module et un déverseur pour la surpression permettent de travailler à une pression choisie et supérieure à 1 bar. Sur le montage du LRGP, un capteur de pression (P) permet de contrôler la pression en amont du contacteur membranaire.

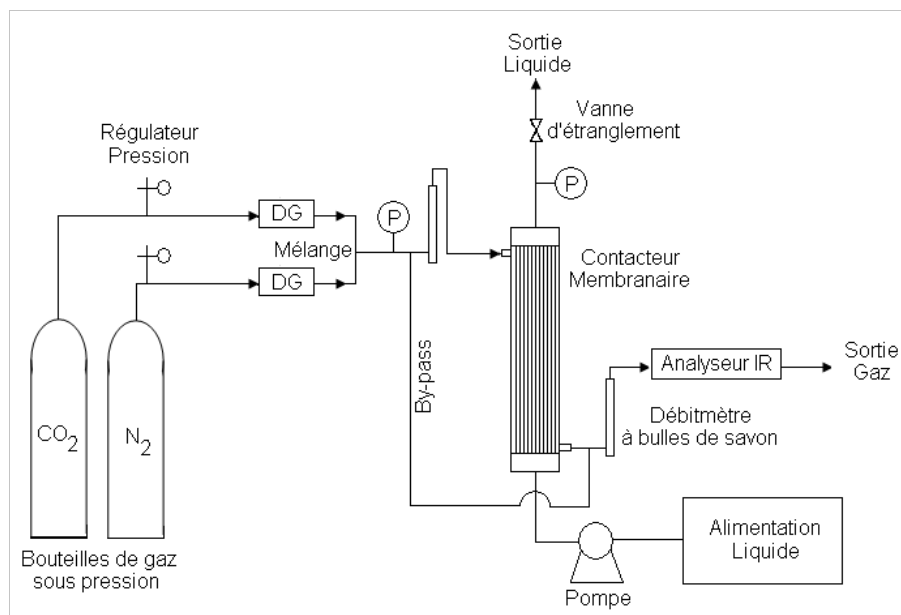


FIGURE 2.6 – Schéma du montage expérimental d'absorption du CO_2 au LRGP

Un système d'analyse (Chromatographie Phase Gazeuse au CEP, Infra-Rouge au LRGP) est utilisé pour suivre la fraction volumique de CO_2 dans la phase gaz en sortie du contacteur membranaire.

Un système de by-pass permet de déterminer la fraction de CO_2 dans la phase gaz en amont du contacteur membranaire.

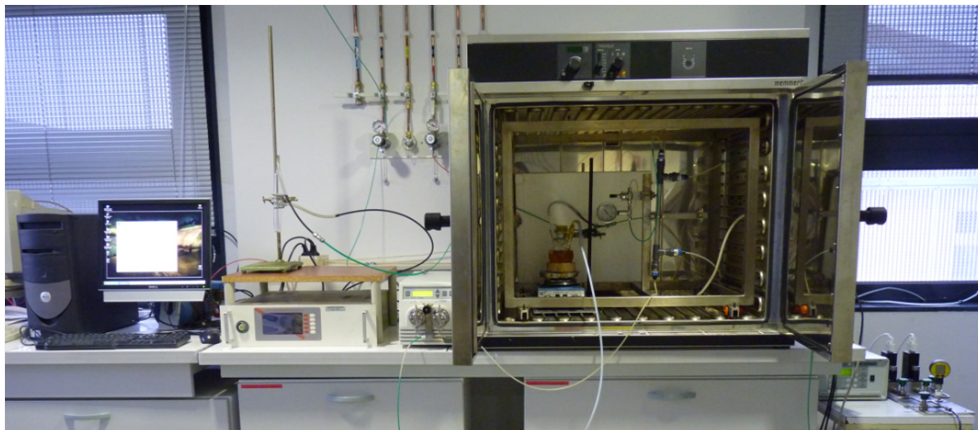


FIGURE 2.7 – Montage LRGP

Sur le montage CEP, le débit de la phase liquide est imposé et réglé par une pompe, il est mesuré par un débitmètre massique à effet Coriolis (DL). Sur le montage LRGP, le débit est réglé et contrôlé soit par une pompe péristaltique (débit $< 50 \text{ mL.min}^{-1}$) soit par une pompe HPLC à piston ($0,3 < \text{débit} < 10 \text{ mL.min}^{-1}$), par ailleurs une vanne d'étranglement et un capteur de pression en sortie liquide du module permettent de réguler la pression côté liquide et d'éviter la formation de bulles dans la phase liquide sortante.

Sur le montage du LRGP, la phase liquide enrichie en CO_2 n'est pas régénérée et est évacuée. Ainsi, la solution utilisée est toujours fraîche.

Contrairement à celui du LRGP, le montage CEP permet de régénérer la phase liquide enrichie et sortant du contacteur membranaire. Celle-ci est d'abord dirigée vers un échangeur de chaleur (1) où elle est préchauffée puis passe dans le rebouilleur où elle est de nouveau chauffée permettant ainsi la libération du CO_2 en limitant l'évaporation du mélange eau-alcanolamine. Suite à la régénération, le solvant est refroidi par deux échangeurs. Dans le premier (1), la chaleur récupérée permet de préchauffer la solution enrichie qui sort du module, dans le second (2) de l'eau de ville refroidit le solvant régénéré. La solution entre ensuite dans le module pour un nouveau cycle d'absorption-désorption.

Le tableau (2.9) récapitule les caractéristiques des 2 montages, CEP et LRGP.

2.2.2 Mode opératoire

Une expérience type commence avec la préparation de la phase liquide par pesée des différents constituants. Le mélange est ensuite injecté dans le module et son débit est ajusté.

Parallèlement et grâce au système de by-pass, le débit et la composition de la phase gaz sont réglés.

Une fois le remplissage du module par la phase liquide effectué et le débit de la phase gaz stabilisé, le by-pass est basculé permettant le passage de la phase gaz dans le module et le début de l'absorption.

Tableau 2.9 – Appareillage utilisé sur les montages expérimentaux

Appareillage	CEP	LRGP	
<u>Débitmètre gaz</u>			
modèle	Red-Y Smart Series	5800 S	
marque	Vögtlin	Brooks	
<u>Capteur de pression gaz</u>			
modèle	Type 680	Leo 2	
marque	Huba Control	Keller	
<u>Débitmètre liquide</u>			
modèle	RHM 03	-	
marque	Rheonik	-	
<u>Capteur de pression liquide</u>			
modèle	Type 507	-	
marque	Huba Control	-	
<u>Pompe liquide</u>			
type	Engrenage	Piston	Péristaltique
gamme	$\geq 17 \text{ mL.min}^{-1}$	0,3-10 mL.min^{-1}	0-390 mL.min^{-1}
modèle	CINOX Type 22-22.6	515	520 S
marque	Maag Pump Systems	Waters	Watson & Marlow
<u>Capteur de pression différentielle</u>			
modèle	FCX-CII	PD 33X	
marque	Fuji Electric	Keller	
<u>Analyseur</u>			
type	Chromatographe gaz	Infra-Rouge	
gamme	0 - 100 %vol.	0 - 30 %vol.	
modèle	PR 2100	MGA 3000	
marque	Perichrom	ADC	

Lorsque le régime permanent est atteint (concentration en CO_2 constante en sortie du module), l'expérience est arrêtée et un autre jeu de paramètres opératoires peut être testé.

Le tableau (2.10) présente les conditions opératoires utilisées durant la thèse.

2.2.3 Exploitations des données

Quatre paramètres sont couramment utilisés dans la littérature pour évaluer les performances des contacteurs membranaires : l'efficacité de captage, le flux de CO_2 transféré, le coefficient de transfert de matière global et le taux de charge de la MEA dans la phase liquide. Ces quatre paramètres sont également utilisés pour exprimer les résultats obtenus et présentés dans les chapitres suivants.

L'efficacité de captage est défini par :

$$\eta = \frac{Q_g^{in} C_{\text{CO}_2,g}^{in} - Q_g^{out} C_{\text{CO}_2,g}^{out}}{Q_g^{in} C_{\text{CO}_2,g}^{in}} \quad (2.1)$$

Tableau 2.10 – Conditions opératoires

	Montage CEP	Montage LRGP
<u>Température</u>		
Phase gaz	295 K	295 K
Phase liquide	295 K	295 K
Rebouilleur	363 à 383 K	-
<u>Pression</u>		
Phase gaz	2 bar	1 bar
Phase liquide	2 bar	1 bar
<u>Vitesses de passage interstitielle</u>		
Phase gaz	0,15 à 4,21 m.s ⁻¹	0,009 à 2,00 m.s ⁻¹
Phase liquide	0,006 à 0,029 m.s ⁻¹	0,0004 à 0,048 m.s ⁻¹
<u>Taux de remplissage des modules</u>		
	18, 25, 40, 50 %	5, 13, 60 %
<u>Contacteurs membranaires utilisés</u>		
	Oxyplus, PP-PTMSP, PP-Téflon AF, PES-PTMSP, PES-Téflon AF	PTFE, PP, Oxyplus, PP-Téflon AF

Avec :

- η : l'efficacité de captage (-)
- Q_g^{in} et Q_g^{out} : débit volumique de la phase gaz respectivement entrant et sortant du module (m³.s⁻¹)
- $C_{CO_2,g}^{in}$ et $C_{CO_2,g}^{out}$: concentration en CO₂ dans la phase gaz respectivement en entrée et sortie du contacteur membranaire (mol.m⁻³).

Le flux moyen de matière transféré est obtenu par :

$$J_{CO_2} = \frac{Q_g^{in} y_{CO_2}^{in} - Q_g^{out} y_{CO_2}^{out}}{S_{ech}} \rho_{CO_2} \quad (2.2)$$

Avec :

- J_{CO_2} : flux de CO₂ transféré (kg.m⁻².s⁻¹)
- $y_{CO_2}^{in}$ et $y_{CO_2}^{out}$: fraction volumique de CO₂ dans la phase gaz respectivement en entrée et sortie du contacteur membranaire (-)
- ρ_{CO_2} : masse volumique du CO₂ en phase gaz (kg.m⁻³)
- S_{ech} : surface d'échange gaz-liquide (m²).

Le coefficient de transfert de matière global est déterminé à partir du modèle du pseudo premier ordre (cf. paragraphe (4.2.1)) :

$$k_{glob} = - \frac{u_g}{a_g L} \ln(1 - \eta) \quad (2.3)$$

Avec :

- k_{glob} : coefficient de transfert de matière global (m.s⁻¹)
- u_g : vitesse interstitielle de la phase gaz dans le contacteur membranaire (m.s⁻¹)
- a_g : aire interfaciale spécifique de la phase gaz (m².m⁻³)

- L : longueur efficace des fibres (m)

Enfin, le taux de charge de la MEA est obtenu par :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{C_{MEA,l} M_{MEA}}{w_{MEA}^{in} \rho_l} \right) \quad (2.4)$$

Avec :

- α : taux de charge de la phase liquide (-)
- w_{MEA}^{in} : fraction massique de MEA dans la phase liquide en entrée (-)
- $C_{MEA,l}$: concentration en MEA dans la phase liquide en sortie du module (mol.m^{-3})
- ρ_l : masse volumique de la phase liquide (kg.m^{-3})
- M_{MEA} : masse molaire de la MEA (kg.mol^{-1})

La figure (2.8) présente un exemple d'exploitation des résultats.

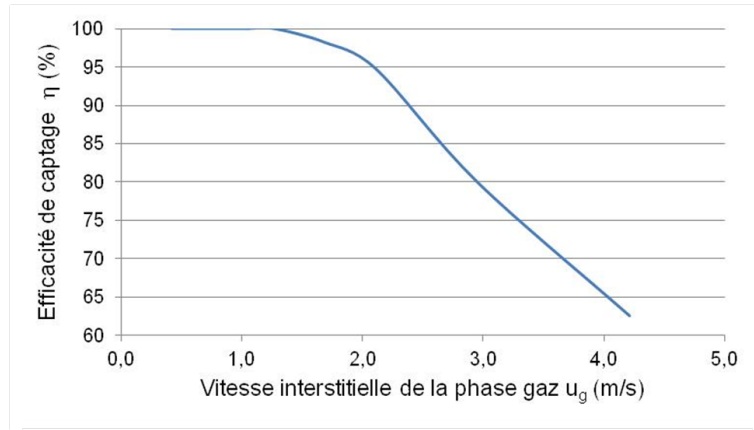


FIGURE 2.8 – Effet de la vitesse de passage gaz sur l'efficacité de captage, exemple d'exploitation de résultats, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$

2.2.4 Problèmes fréquents liés aux fibres composites

En plus des difficultés d'encollage des fibres (cf. figure (2.9)), le problème le plus fréquent rencontré lors de la fabrication des fibres composites provient du recouvrement du support poreux par une couche de polymère dense. Celui-ci doit en effet être parfaitement réalisé au risque de voir apparaître des bulles côté liquide (cas où une légère surpression est appliquée côté gaz pour améliorer le transfert de matière) ou du liquide côté gaz (cas où le support poreux est hydrophile et le recouvrement par la peau partiel).

Ces deux principaux problèmes ont été rencontrés occasionnellement sur différents modules. Les résultats obtenus par la suite ont été exclusivement obtenus avec des contacteurs membranaires ne présentant pas ces imperfections.



FIGURE 2.9 – *Problème d'encollage des fibres dans le module*

La figure (2.10) présente le problème de bullage. Le liquide circule dans ce cas côté calandre et la très légère surpression côté gaz induit la formation de bulles à la surface des fibres.



FIGURE 2.10 – *Problème de bullage*

La figure (2.11) illustre l'entrée de la phase liquide à l'intérieur de la membrane et sa circulation dans la tubulure gaz.

Ces problèmes ont été rencontrés sur les modules PES-PTMSP, PES-Téflon AF et PP-Téflon AF. Ces derniers n'ont donc pas été retenus pour la suite des expérimentations.

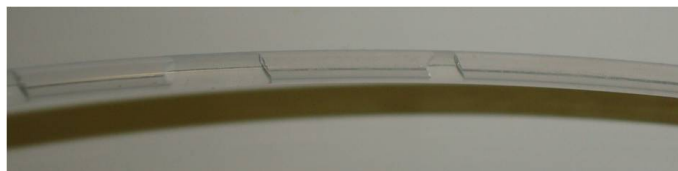


FIGURE 2.11 – *Problème de mouillage, vue de la sortie gaz du module*

2.2.5 Erreurs expérimentales

2.2.5.1 Montage LRGP

Afin de déterminer l'erreur relative des résultats expérimentaux obtenus par la suite sur le montage LRGP, une étude de répétabilité et une étude de reproductibilité sont effectuées. Celles-ci concernent d'une part la réponse du détecteur Infra-Rouge (IR) à une composition de gaz et d'autre part le maintien du fonctionnement en mode non-mouillé du contacteur.

Répétabilité de la réponse du détecteur IR Le tableau (2.11) présente les mesures utilisées pour évaluer la répétabilité de l'Infra-Rouge pour une même composition gaz (CO₂/N₂= 15/85%vol.).

Tableau 2.11 – Répétabilité de l'Infra-Rouge		
	Mesures	$(y - y_{moy})^2$
	y(%)	(%)
	15,32	0,0085
	15,20	0,0008
	15,12	0,0117
	15,08	0,0219
	15,04	0,0353
	15,10	0,0164
	15,08	0,0219
	15,12	0,0117
	15,30	0,0052
	15,28	0,0027
	15,32	0,0085
	15,34	0,0125
	15,36	0,0174
	15,36	0,0174
	15,40	0,0296
Moyenne	15,22	
(y_{moy})		

La déviation standard relative (RSD) de la cellule Infra-Rouge est calculée à partir de l'équation (2.5) ci-dessous :

$$\%RSD = \sqrt{\frac{\sum (y - y_{moy})^2}{n - 1}} \quad (2.5)$$

Avec n le nombre de mesures effectuées, y la fraction volumique de CO₂ mesurée (%) et y_{moy} la moyenne des valeurs mesurées (%).

L'erreur relative de la cellule est de 0,12%.

Reproductibilité des essais Afin de vérifier que toutes les expériences sont réalisées avec un fonctionnement en mode non-mouillé des fibres, une série de mesures est effectuée à différents moments de l'étude :

- Au tout début de l'étude : première série effectuée sur un module neuf
- A la fin de l'étude : dernière série effectuée, après plusieurs centaines d'heures d'utilisation
- Après un séchage poussé (≈ 20 h) sous vide.

La figure (2.12) présente les résultats obtenus pour des fibres PTFE durant la campagne d'expériences pour évaluer le mode de fonctionnement des fibres. Les résultats obtenus permettent de valider le fonctionnement en mode non-mouillé des fibres pendant toute la durée des essais ainsi que la reproductibilité des essais.

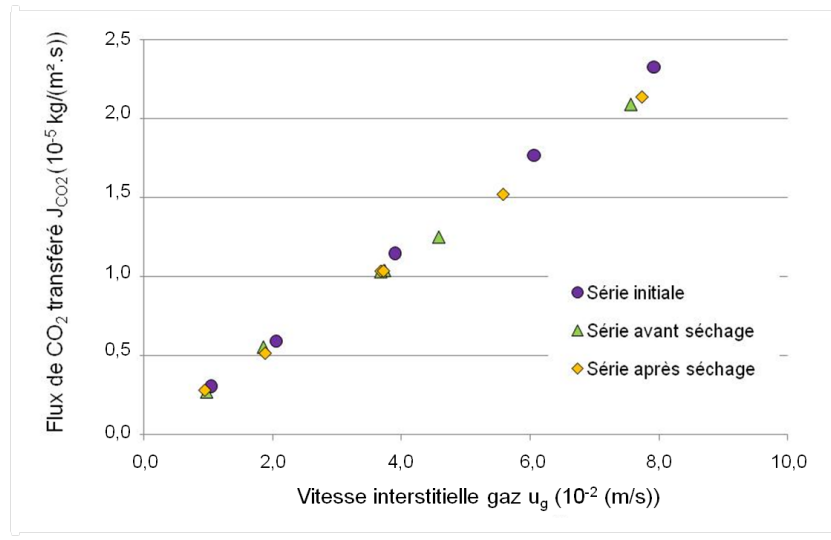


FIGURE 2.12 – *Reproductibilité des essais, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01$ m.s⁻¹, CO₂ 15%vol.*

Ces trois séries de mesures permettent également de déterminer l'erreur relative sur les expérimentations.

D'après le tableau (2.12), l'erreur relative des expérimentations est de 6%. Cette valeur est acceptable et peut être considérée comme étant l'erreur expérimentale des résultats présentés par la suite.

Tableau 2.12 – Erreur relative sur les expérimentations réalisées sur le montage LRGP

u_g (m.s ⁻¹)	2,05 10 ⁻²	3,90 10 ⁻²	7,92 10 ⁻²
	5,92 10 ⁻⁶	1,14 10 ⁻⁶	2,32 10 ⁻⁶
Flux de CO₂ transféré (kg.m⁻².s⁻¹)	5,54 10 ⁻⁶	1,04 10 ⁻⁶	2,09 10 ⁻⁶
	5,15 10 ⁻⁶	1,04 10 ⁻⁶	2,14 10 ⁻⁶
Erreur relative maximale (%)	7	6	6

2.2.5.2 Montage CEP

Répétabilité de la mesure du chromatographe La répétabilité du chromatographe est évaluée sur 15 mesures successives (=n) d'un même mélange gazeux à 11%vol. de CO₂. Les résultats sont présentés dans le tableau (2.13).

Tableau 2.13 – Répétabilité du chromatographe

Mesures	$(y-y_{moy})^2$
y(%)	(%)
10,60	0,17
10,80	0,04
10,49	0,27
11,41	0,16
10,81	0,04
10,47	0,29
10,97	0,00
10,57	0,19
11,03	0,00
11,03	0,00
11,73	0,52
11,40	0,15
10,74	0,07
11,24	0,05
11,84	0,69
Moyenne (y_{moy})	11,01

La déviation standard relative (RSD) du détecteur du chromatographe est calculée à partir de l'équation (2.5) définie précédemment. Ainsi, l'erreur relative du détecteur est de 0,44%.

Répétabilité des essais Afin d'évaluer la répétabilité des essais, une même série de mesures est menée à plusieurs jours d'intervalles et avec une nouvelle phase liquide à chaque fois. Le module utilisé est un module Oxyplus, $\varphi = 0,18$.

Les résultats présentés dans le tableau (2.14) permettent de déterminer l'erreur relative maximale sur les résultats expérimentaux. Celle-ci est de 5,2%. Cette valeur relativement faible est retenue comme erreur relative pour toutes les expérimentations présentées par la suite sur le montage CEP.

Tableau 2.14 – Erreur relative sur les résultats expérimentaux des fibres composites obtenus sur le montage CEP

u_g (m.s ⁻¹)	0,42	0,63	1,05
	100	100	100
Efficacité de captage (%)	100	98	97
	95	95	91
Erreur relative maximale (%)	3,4	2,7	5,2

Reproductibilité des essais Deux séries de mesures sont réalisées à plusieurs mois d'intervalles par deux personnes différentes, sur deux modules distincts. La fraction volumique de CO₂ est de 5%, la vitesse de passage du gaz dans les fibres varie de 0,42 à 4,21 m.s⁻¹. La phase liquide est une solution aqueuse de MEA à 30%mass. circulant à 0,006 m.s⁻¹ dans le module. La température est de 363 K au rebouilleur et de 295 K dans le reste du dispositif expérimental quant à la pression, elle est de 2 bar dans chacune des phases. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (2.15).

Tableau 2.15 – Reproductibilité des expérimentations menées sur le montage CEP

Vitesse gaz (m.s ⁻¹)	Efficacité de captage (%)		Erreur relative (%)
	Expérimentateur 1	Expérimentateur 2	
0,42	100	100	0
0,84	100	97	3
2,11	96	92	4,2
2,95	87	91	4,4
4,21	78	74	5,1

L'erreur relative déterminée entre les deux expérimentateurs est au maximum de 5,1%, c'est une valeur très acceptable et équivalente à l'erreur déterminée par les essais de répétabilité.

2.2.6 Conclusion

Les premiers essais menés sur les différents contacteurs membranaires ont montré que les fibres PP-Téflon AF, PES-Téflon AF et PES-PTMSP ne peuvent être utilisées pour la suite de l'étude du fait des problèmes de bullage, d'encollage et de mouillage rencontrés.

Ainsi, seules les performances de captage du CO_2 des fibres PTFE, PP (membranes microporeuses), Oxyplus et PP-PTMSP (membranes composites) sont évaluées. Le potentiel de chacun des modules est déterminé par l'efficacité de captage, du flux de CO_2 transféré à travers les fibres et du coefficient de transfert de matière global. Les résultats ainsi exprimés présentent une erreur relative comprise entre 5 et 6% selon le montage expérimental sur lequel le module est étudié.

Chapitre 3

Résultats Expérimentaux

3.1 Introduction

Les expérimentations menées pour l'étude du captage du CO_2 par contacteur membranaire sont décrites dans ce chapitre. Elles ont pour objectifs :

- l'étude des performances de captage des contacteurs membranaires, afin d'en établir les limites (conditions opératoires nécessaires pour une efficacité de captage supérieure à 90%) ;
- l'évaluation de l'influence des paramètres opératoires sur le transfert de matière (vitesses de passage des fluides, fractions...);
- l'exploration de différentes voies d'intensification du procédé (taux de remplissage des modules, nature du solvant...);
- la comparaison de la stabilité à long terme des deux types de contacteurs choisis : microporeux et composites ;
- l'obtention d'un jeu de données suffisamment complet pour tester les différents modèles développés au Chapitre 4 : Modélisation.

3.2 Evaluation du potentiel de captage des fibres microporeuses en PTFE : cas de référence

Seuls les résultats les plus pertinents obtenus sur les fibres PTFE sont présentés ci-dessous, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur ces fibres est disponible en Annexe A.

3.2.1 Caractéristiques géométriques des fibres microporeuses utilisées

Dans un premier temps, le potentiel de captage des fibres creuses microporeuses en PTFE est évalué. Les expérimentations sont réalisées sur le montage expérimental LRGP. Les caractéristiques géométriques du module sont présentées dans le tableau (3.1).

Les expériences sont menées avec le liquide circulant à l'intérieur des fibres et à contre-courant de la phase gaz.

Tableau 3.1 – Paramètres géométriques des modules PTFE		
Nombre de fibres (-)	119	27
Taux de remplissage φ (-)	0,60	0,13
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a (m ² .m ⁻³)	1331	302

3.2.2 Effet des paramètres opératoires

3.2.2.1 Effet de la vitesse de passage de la phase gaz

La figure (3.1) met en évidence l'influence de la vitesse de passage de la phase gaz sur le flux de CO₂ transféré.

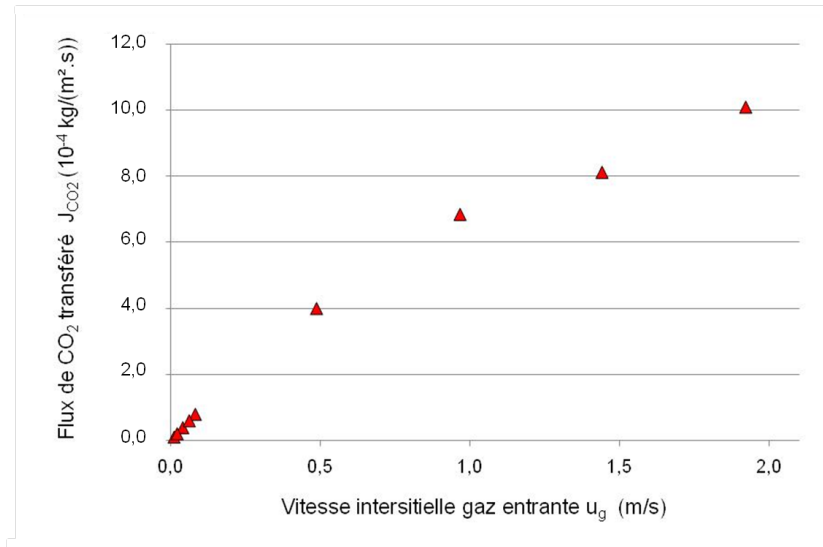


FIGURE 3.1 – *Effet de la vitesse gaz sur le flux de CO₂ transféré, module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01$ m.s⁻¹, MEA 30%mass., CO₂ 5%vol.*

Les résultats obtenus montrent une augmentation croissante du flux de CO₂ transféré avec l'augmentation de la vitesse de passage de la phase gaz jusqu'à une valeur maximale de 10^{-4} kg.m⁻².s⁻¹ pour $u_g = 2,0$ m.s⁻¹. Des observations similaires sont reportées dans la littérature (Zhang et al., 2008 ; Yan et al., 2007).

Cette augmentation du flux de CO₂ transféré est liée à l'augmentation de la force motrice (cf. Chapitre 1 ; en régime permanent : $J = k_{glob} \Delta C$).

L'augmentation de la vitesse de passage induit corrélativement une diminution de l'efficacité de captage présentée à la figure (3.2) jusqu'à une valeur de 50% pour $u_g = 2,0$ m.s⁻¹.

Cette diminution de l'efficacité de captage, pour des vitesses gaz croissantes, est liée à la diminution du temps de contact entre le gaz et le liquide dans le module. Yeon et al. (2003) puis Bottino et al. (2008) ont également fait cette observation. Ces derniers ont constaté une diminution jusqu'à une valeur de 29% pour un débit gaz de $1,0 \cdot 10^{-4}$ m³.s⁻¹.

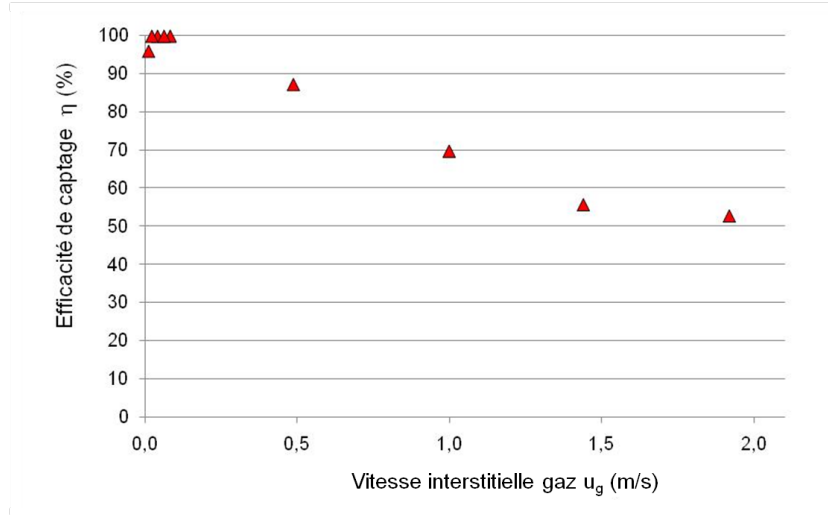


FIGURE 3.2 – *Effet de la vitesse gaz sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$, MEA 30%mass., CO_2 5%vol.*

3.2.2.2 Influence de la vitesse de passage de la phase liquide

Le deuxième paramètre opératoire important évalué est la vitesse interstitielle liquide dans les fibres. Deux vitesses liquide sont ici testées : $0,01$ et $0,05 \text{ m.s}^{-1}$. La figure (3.3) présente l'effet de cette vitesse sur le flux de transfert de matière.

Les résultats obtenus présentent un flux de CO_2 transféré jusqu'à 1,4 fois supérieur pour $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$ par rapport à $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$ et pour $u_g = 2,0 \text{ m.s}^{-1}$.

Cette augmentation du flux de matière transféré avec la vitesse liquide peut être liée à l'augmentation du coefficient de transfert de matière dans la phase liquide ou à l'augmentation de la force motrice ; puisqu'en augmentant la vitesse de passage liquide, le taux de charge de MEA en sortie diminue.

Khaisri et al.(2009) ont comparé trois membranes microporeuses (PP, PvDF et PTFE). Ils ont observé une différence de flux transféré significativement plus importante avec les fibres PTFE, pour deux vitesses de liquide. Ainsi, ils ont conclu que la résistance dominante du transfert de matière est la résistance de la phase liquide. deMontigny et al.(2006) rapportent des conclusions similaires pour les deux configurations d'écoulement : liquide à l'intérieur des fibres et côté calandre.

Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de liquide se traduit également par une augmentation de l'efficacité de captage (cf. figure (3.4)) grâce à une plus grande force motrice liée à la diminution du taux de charge de la MEA. Kim et Yang (2000) ont observé le même phénomène pour différentes vitesses de liquide allant jusqu'à $0,01 \text{ m.s}^{-1}$.

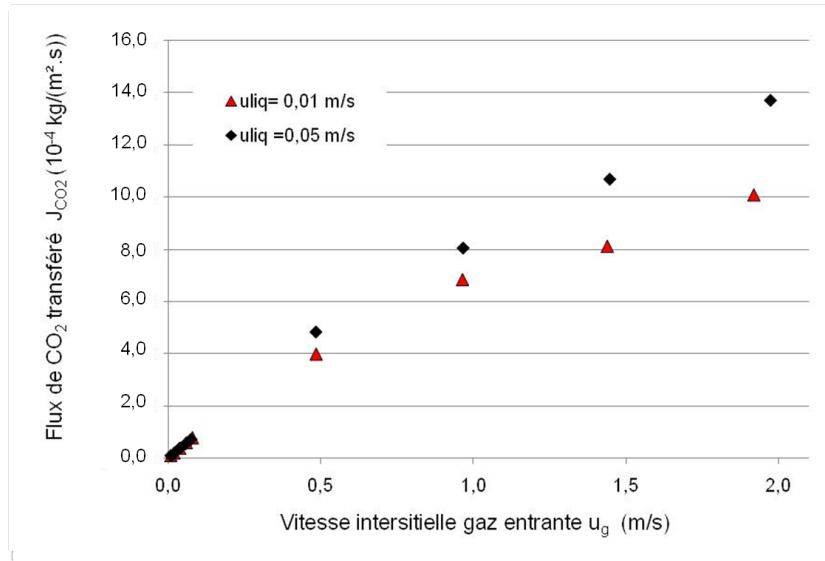


FIGURE 3.3 – *Effet de la vitesse liquide sur le flux de CO_2 transféré, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., CO_2 5%vol.*

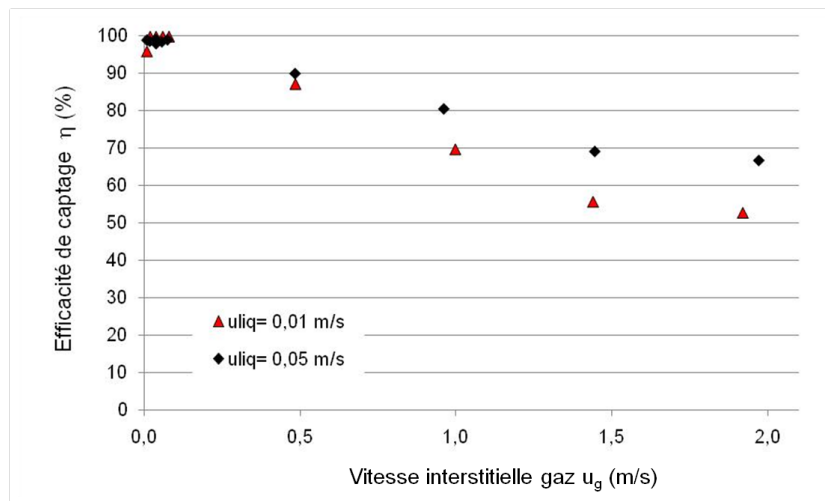


FIGURE 3.4 – *Effet de la vitesse liquide sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., CO_2 5%vol.*

3.2.2.3 Influence de la fraction volumique de CO_2 dans le gaz sur le transfert de matière

La composition de la phase gaz joue aussi un rôle important, que ce soit sur le flux de CO_2 transféré ou sur l'efficacité de captage (cf. figures (3.5) et (3.6)).

Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique de CO_2 dans le gaz induit une augmentation du flux de CO_2 transféré (cf. figure (3.5)) d'un facteur compris entre 2 et 2,21 pour une même vitesse liquide et une vitesse gaz de $2,0 \text{ m.s}^{-1}$.

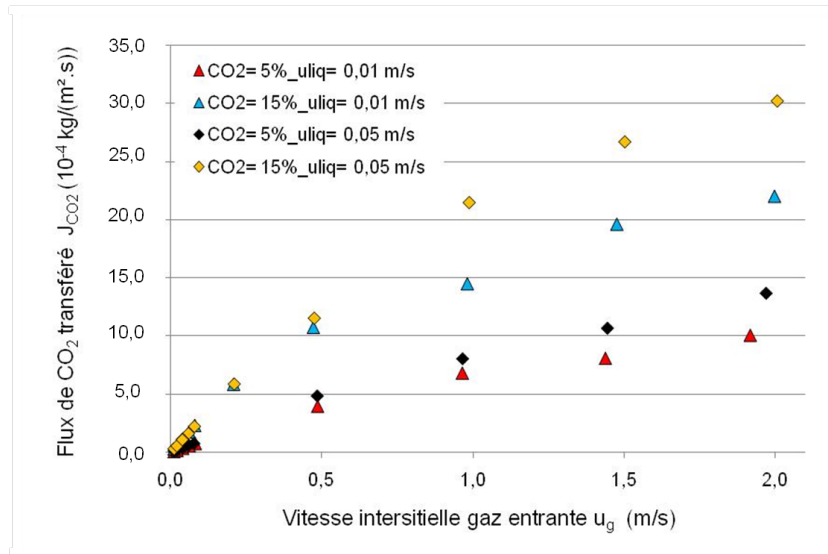


FIGURE 3.5 – Effet de la fraction volumique de CO_2 sur le flux de CO_2 transféré, module PTFE, $\varphi=0,60$, MEA 30%mass.

Néanmoins, cette augmentation de la fraction volumique de CO_2 induit une diminution de l'efficacité de captage (cf. figure (3.6)).

La fraction de CO_2 dans le gaz est multipliée par 3 tandis que le flux de CO_2 transféré n'est multiplié au mieux que par 2,21. L'effet observé est similaire à celui de l'augmentation de la vitesse de passage de la phase liquide.

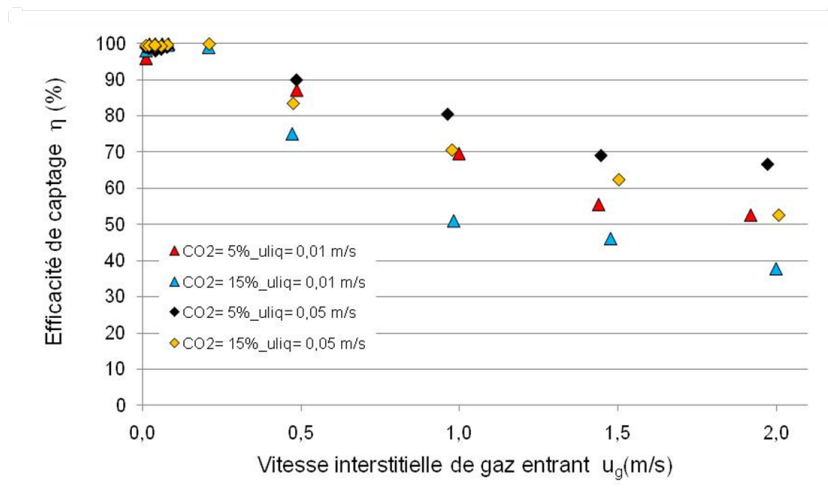


FIGURE 3.6 – Effet de la fraction volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi=0,60$, MEA 30%mass.

3.2.3 Pertes de charge en régime stationnaire

Une des limitations majeures des procédés de captage du CO₂ vient de la diminution du rendement énergétique de la centrale. Cette diminution est en partie liée aux pertes de charge de la phase gaz. Ainsi, il est couramment recommandé de ne pas dépasser la valeur de 50 mbar afin de limiter la pénalité énergétique de l'unité d'absorption. Cette recommandation est valable quelle que soit la géométrie de l'écoulement (gaz à l'intérieur des fibres ou côté calandre).

Lorsque le fluide circule à l'intérieur des fibres, la corrélation de Hagen-Poiseuille est utilisée. Cependant, plusieurs corrélations sont disponibles dans la littérature pour estimer la perte de charge du fluide circulant côté calandre :

- une expression proposée par Hagen-Poiseuille (Bonnin, 1983)
- un modèle développé par Happel (Happel, 1959)
- une approche employée par Cussler dans le cas des contacteurs membranaires (Wickramasinghe et al., 1991).

L'expression de Hagen-Poiseuille est :

$$\Delta P = \Lambda \frac{\rho_g u_g^2}{2} \frac{L}{d_h} \quad (3.1)$$

Avec :

- ΔP : perte de charge (Pa)
- Λ : coefficient de perte de charge (-), défini en régime laminaire par $\Lambda = \frac{64}{Re_g}$
- Re_g : nombre de Reynolds gaz (-), $Re_g = \frac{\rho_g u_g d_h}{\mu_g}$
- ρ_g : masse volumique gaz (kg.m⁻³)
- u_g : vitesse de passage interstitielle gaz (m.s⁻¹)
- d_h : diamètre hydraulique (m)
- μ_g : viscosité dynamique gaz (Pa.s)
- L : longueur efficace des fibres (m)

Le modèle de Happel est défini par :

$$\Delta P = \frac{4 \kappa \mu_g}{r_e^2} \frac{\varphi^2}{(1 - \varphi)^2} u_g L \quad (3.2)$$

Avec :

- r_e : rayon externe des fibres (m)
- L : longueur efficace des fibres (m)
- φ : taux de remplissage du module (-)
- κ : coefficient de Kozeny obtenu par :

$$\kappa = 150\varphi^4 - 314,44\varphi^3 + 241,67\varphi^2 - 83,039\varphi + 15,97 \quad (3.3)$$

Enfin, l'approche de Cussler qui s'exprime par :

$$\Delta P = \Lambda \frac{\rho_g u_g^2}{2} \frac{L}{d_h} \quad (3.4)$$

Avec :

- Λ : coefficient de perte de charge (-), également défini par $\Lambda = 4 f$
- f : coefficient de frottement (-), défini par $f = \frac{113}{\zeta^{2,6} Re_g}$
- ζ : coefficient de Cussler (-) défini par $\zeta = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}\varphi}}$

Un capteur de pression différentielle est utilisé pour mesurer les pertes de charge dans le cas d'une circulation du gaz côté calandre. Les résultats obtenus, présentés à la figure (3.7), permettent de confirmer que cette perte de charge gaz peut être estimée avec une précision convenable par le modèle de Happel.

De plus, dans le cas d'un module de 0,30 m de longueur et d'une compacité $\varphi = 0,60$, les pertes de charge gaz sont toujours inférieures à 50 mbar pour une vitesse de passage de la phase gaz allant jusqu'à 2,0 m.s⁻¹.

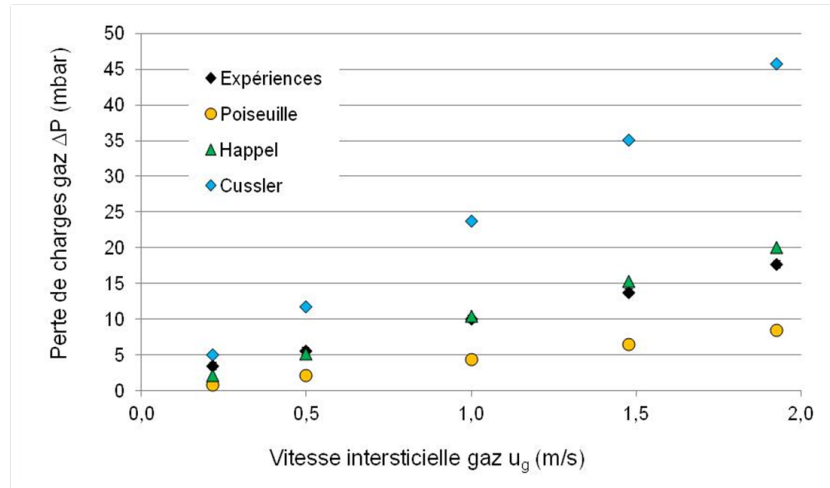


FIGURE 3.7 – Mesures de pertes de charge gaz en régime permanent, module PTFE, $\varphi = 0,60$, N_2 100%vol.

3.2.4 Effet de la nature du solvant sur le transfert de matière

L'une des limitations propres aux colonnes d'absorption est la fraction massique de MEA dans la phase liquide. Cette dernière est limitée à 30%mass. à cause de son caractère hautement corrosif qui entraîne une détérioration des matériaux métalliques à son contact (colonnes d'absorption et de régénération, canalisations, ...).

Néanmoins, les modules membranaires utilisés pour le captage du CO_2 sont uniquement constitués de matériaux polymères qui à priori ne doivent pas être dégradés par le contact avec la MEA. Ainsi, une augmentation massique de la fraction de MEA dans la phase liquide permettrait d'améliorer la cinétique de réaction et donc théoriquement d'augmenter le potentiel de captage du liquide.

Les essais ont été réalisés avec un taux de charge élevé ($\geq 0,20$) afin de mettre en évidence l'effet de la fraction massique de MEA sur l'efficacité de captage.

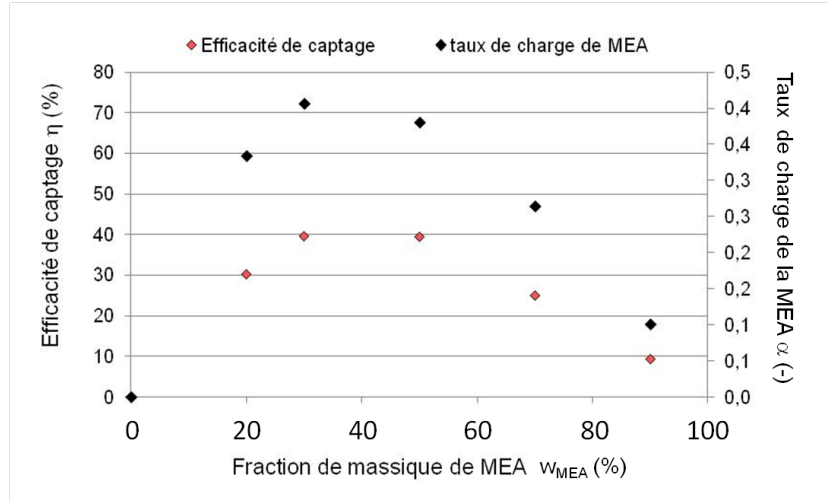


FIGURE 3.8 – Effet de la fraction massique de MEA dans la phase liquide sur l'efficacité de captage, module PTFE, $\varphi = 0,13$, $u_l = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 15%vol., $u_g = 0,03 \text{ m.s}^{-1}$

Les résultats, présentés à la figure (3.8), montrent une efficacité de captage optimale obtenue pour une fraction massique de MEA comprise entre 30 et 50%mass. Cette observation est contraire à l'augmentation croissante attendue et pourrait s'expliquer en partie par l'augmentation de la viscosité de la phase liquide (cf. figure (3.9)). Cette augmentation de la viscosité peut en effet induire une diminution du coefficient de transfert de matière liquide (k_l) ainsi que des difficultés d'écoulement du liquide dans les fibres.

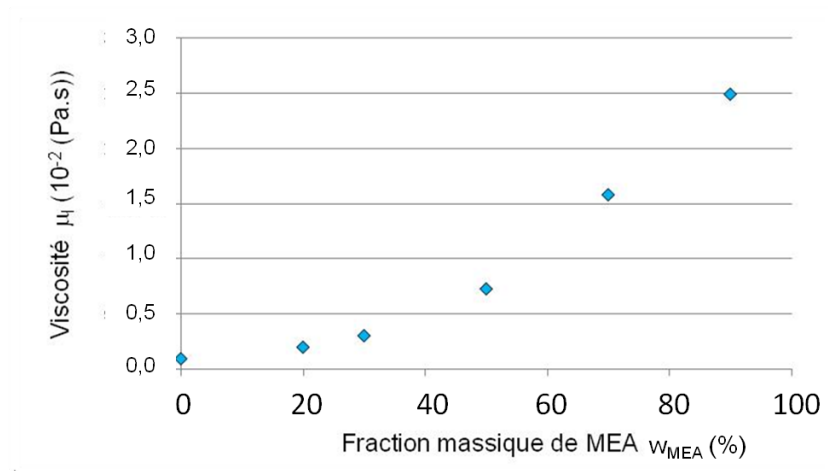


FIGURE 3.9 – Evolution de la viscosité de la phase liquide avec la fraction massique de MEA à 295 K

La figure (3.8) présente également l'évolution du taux de charge de la phase liquide avec l'augmentation de la fraction de MEA.

L'augmentation de la fraction de MEA diminue logiquement son taux de charge du fait d'une concentration plus importante en réactif présent côté liquide mais cette diminution est également accentuée par la diminution de l'efficacité de captage due à l'augmentation du temps de transfert. Celle-ci est due à la diminution du coefficient de transfert liquide et donc à une diminution du coefficient de transfert de matière global.

Cependant, la figure (3.8) met également en évidence un taux de charge plus élevé dans le cas d'une solution contenant une fraction massique de 30%mass. de MEA que dans le cas d'une fraction massique de 50%mass.. Ainsi, même dans le cas des contacteurs membranaires, il reste plus intéressant de travailler avec une solution aqueuse de MEA à 30%mass. à température ambiante (295 K).

Par ailleurs, l'augmentation de la fraction de MEA dans la phase liquide entraîne une augmentation de la perte de charge liquide du module (cf. figure.(3.10)). Celle-ci peut en principe être corrélée par la loi de Hagen-Poiseuille (cf. Chapitre 1) lorsque le liquide circule à l'intérieur des fibres. L'augmentation de perte de charge liquide est directement proportionnelle à l'augmentation de la viscosité de la phase liquide en écoulement laminaire (cf. figure (3.9)).

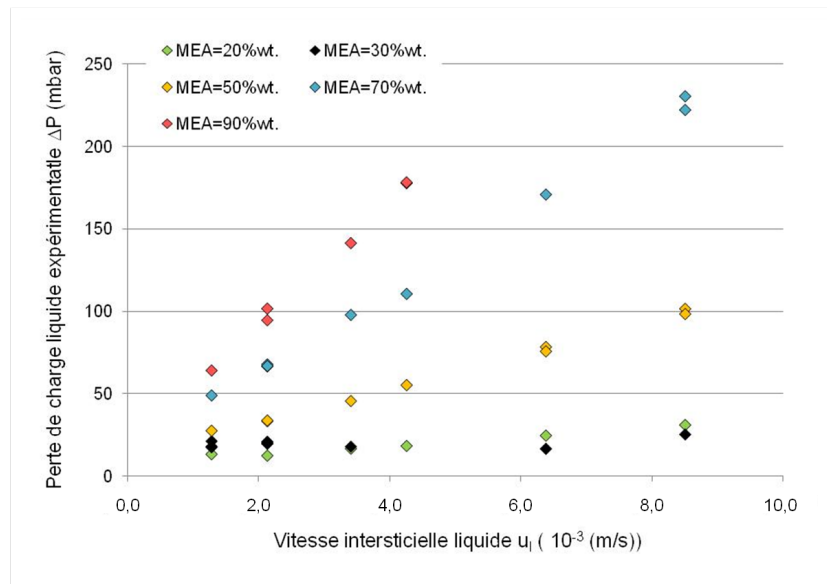


FIGURE 3.10 – Mesures de pertes de charge liquide, module PTFE, $\varphi = 0,13$, $u_l = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$

Un mélange d'alcanolamine a également été testé dans le cadre de l'étude sur l'effet de la nature du solvant sur le transfert de matière. Toutefois, pour des raisons d'homogénéité, les résultats obtenus sont présentés à l'Annexe B.

3.2.4.1 Bilan sur le cas de référence

L'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité de captage est en adéquation avec les données disponibles dans la littérature (Rangwala, 1996 ; Kim et Yang, 2000 ; Keshavarz et al., 2008 ; Khaisri et al., 2009 ; Lin et al., 2009).

A titre indicatif, le respect des conditions industrielles, à savoir une efficacité minimum de captage de 90%, impose de travailler à une vitesse de passage de la phase gaz inférieure à $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour le module PTFE testé ($\varphi = 0,60$). Le flux de transfert de CO_2 dans ces conditions est au maximum égal à $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

3.3 Evaluation du potentiel de captage des fibres composites

Seuls les résultats pertinents obtenus sur les fibres composites sont présentés ci-dessous. Cependant, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les fibres composites est disponible à l'Annexe C.

3.3.1 Caractéristiques géométriques des fibres composites utilisées

Dans un premier temps le potentiel de captage d'un module de fibres composites commerciales est évalué : Oxyplus, ses caractéristiques géométriques sont rappelées au tableau (3.2). Ce module est choisi comme module de référence pour comparer les performances de captage des fibres composites.

Tableau 3.2 – Paramètres géométriques du module Oxyplus de référence

Nombre de fibres (-)	210
Taux de remplissage φ (-)	0,18
Surface d'échange S_{ech} (m^2)	$6,02 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a ($\text{m}^2.\text{m}^3$)	1889

L'ensemble des résultats obtenus sur les fibres composites ont été présentés lors de deux congrès (Pres'09 de Rome en Mai 2009, Italie ; GHGT-10 de Amsterdam en Septembre 2010, Pays-Bas) et publiés (Kallas et al., 2009 ; Chabanon et al., 2011a).

3.3.2 Effet des paramètres opératoires

3.3.2.1 Effet de la vitesse de la phase gaz

La vitesse interstitielle gaz est modulée entre $0,00$ et $4,21 \text{ m.s}^{-1}$, les résultats obtenus sont présentés à la figure (3.11).

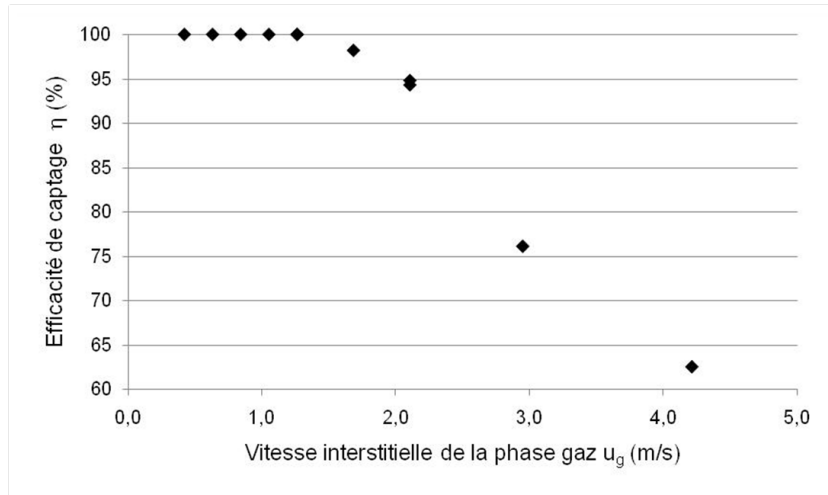


FIGURE 3.11 – *Effet de la vitesse gaz sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., $u_l = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 5%vol.*

La figure (3.11) met en évidence une diminution de l'efficacité de captage au-delà d'une vitesse de $1,7 \text{ m.s}^{-1}$. Par ailleurs, l'efficacité de captage est inférieure à 90% pour une vitesse gaz supérieure à $2,0 \text{ m.s}^{-1}$. Cette vitesse limite est supérieure à celle observée sur les fibres PTFE et s'explique par deux raisons :

- la configuration géométrique : les fibres composites sont d'un diamètre plus petit et d'une épaisseur plus fine que les fibres PTFE. Bien que la compacité du module Oxyplus soit inférieure celle du module PTFE (0,18 pour 0,60), l'aire interfaciale développée est quand à elle beaucoup plus grande (1889 pour $1331 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$). Les deux modules ayant des volumes vides similaires, cela signifie que la surface d'échange disponible est 1,4 fois plus élevée pour les fibres Oxyplus et permet un transfert de matière plus important ;
- la configuration d'écoulement : dans le cas des fibres composites, le liquide circule côté calandre à cause de la peau dense qui recouvre la surface externe des fibres. Cette configuration augmente d'autant plus la surface d'échange disponible dans le module ($5,63 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ pour les PTFE et $6,02 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ pour les Oxyplus) puisque le contact gaz-liquide s'effectue à la surface externe de la membrane et cela même si le rayon externe des fibres Oxyplus est proche du rayon interne des fibres PTFE ($380 \cdot 10^{-6}$ pour $430 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

3.3.2.2 Effet de la vitesse de passage de la phase liquide

Deux vitesses liquide ($0,006$ et $0,017 \text{ m.s}^{-1}$) ont été comparées afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le potentiel de captage des fibres composites. Les résultats obtenus sont présentés à la figure (3.12).

Comme observé sur les fibres PTFE, l'augmentation de la vitesse de passage de la phase liquide induit une augmentation de l'efficacité de captage. Cet effet est particulièrement visible pour des vitesses gaz supérieures à $0,42 \text{ m.s}^{-1}$.

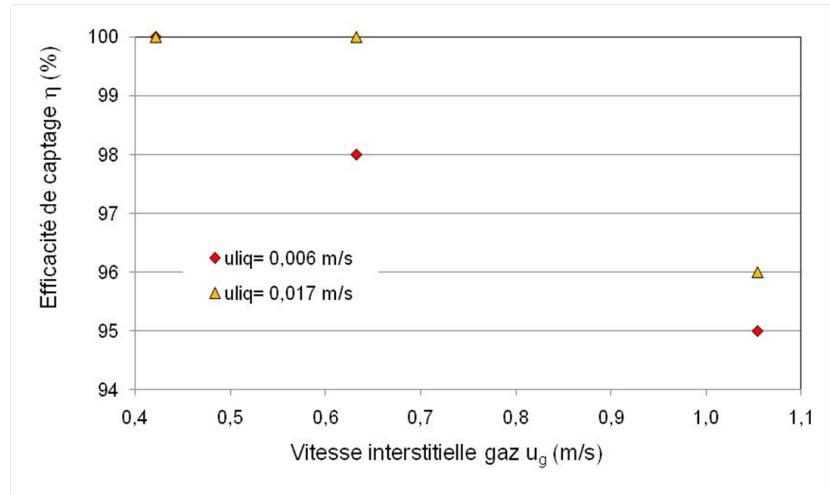


FIGURE 3.12 – *Effet de la vitesse liquide sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., CO_2 5%vol.*

3.3.2.3 Effet de la fraction volumique de CO_2

Trois compositions de gaz sont étudiées, chacune d'elle est un mélange CO_2/N_2 où la fraction volumique de CO_2 varie de 5 à 30%.

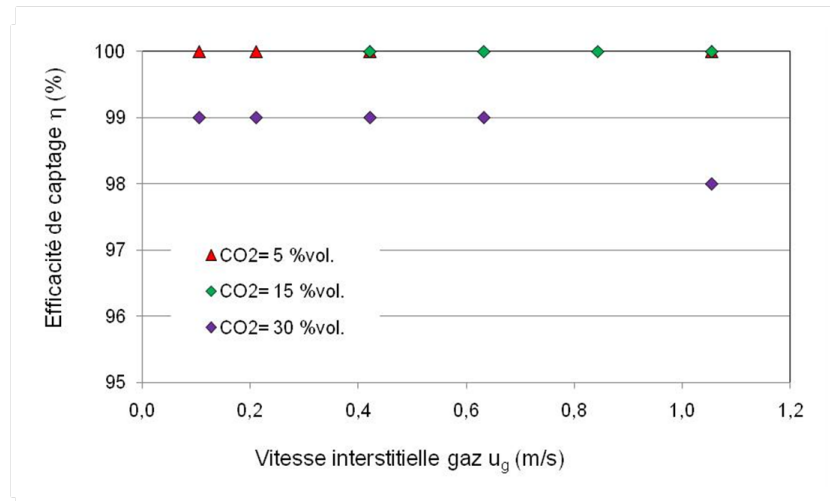


FIGURE 3.13 – *Effet de la fraction volumique de CO_2 sur le transfert de matière à travers des fibres composites, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 20%mass., $u_l = 0,017$ m.s⁻¹*

La figure (3.13) présente l'effet de la composition gaz sur l'efficacité de captage. Les résultats obtenus montrent des efficacités supérieures à 90% quelle que soit la fraction volumique de CO_2 dans le gaz entrant.

Une efficacité similaire est obtenue pour chaque composition et pour des vitesses de passage gaz comprises entre 0,11 et 1,17 m.s⁻¹. Les résultats obtenus avec 30%vol. de CO₂ dans le gaz entrant sont légèrement plus faibles que ceux obtenus pour une fraction volumique de CO₂ de 5 ou 15%. Ainsi, pour maintenir une efficacité de captage équivalente, il faudrait augmenter la surface d'échange du contacteur membranaire soit en augmentant la longueur du module soit en multipliant le nombre de module ou encore en augmentant le taux de remplissage.

Dans le cas des centrales thermiques, la fraction de CO₂ dans les fumées émises est comprise entre 5 et 15%vol. tandis qu'une fraction de CO₂ de 30%vol. correspond plutôt à des fumées émises par les unités en sidérurgie et les industries du verre.

3.3.2.4 Résumé des résultats obtenus sur Oxyplus

L'évaluation de l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de captage des fibres composites a permis d'observer des conclusions similaires à celles établies pour les fibres PTFE :

- augmentation de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la vitesse liquide ;
- diminution de l'efficacité de captage avec augmentation de la vitesse gaz ;
- légère diminution de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la fraction volumique de CO₂ dans la phase gaz.

Compte tenu des caractéristiques géométriques et de la configuration d'écoulement des modules de fibres composites, la vitesse de passage de la phase gaz doit être inférieure à 2,0 m.s⁻¹ pour maintenir une efficacité de captage supérieure à 90%. Le flux de CO₂ transféré est au maximum de 2,5 10⁻⁵ kg.m⁻².s⁻¹ comme le montre la figure (3.14).

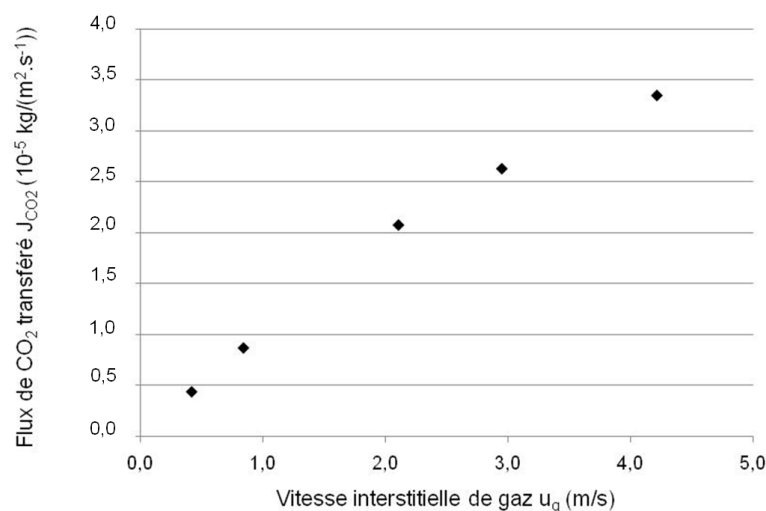


FIGURE 3.14 – Effet de la vitesse de passage gaz sur le flux de CO₂ transféré, module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass., $u_l = 0,006$ m.s⁻¹, CO₂ 5%vol.

3.3.3 Effet du taux de remplissage du module

Un des paramètres importants de l'intensification du transfert de matière est le taux de remplissage du module. Si dans le cas des fibres PTFE où le liquide circulait à l'intérieur des fibres, une compacité de 0,60 peut être appliquée car le liquide circule à l'intérieur des fibres, la question se pose de savoir quel est l'effet de ce taux de remplissage sur le transfert de matière lorsque le liquide circule côté calandre. Les caractéristiques géométriques des contacteurs de différentes compacités sont résumées dans le tableau (3.3).

Tableau 3.3 – Paramètres géométriques des modules de fibres Oxyplus de différentes compacités

	Module référence	Module 2	Module 3	Module 4
Nombre de fibres (-)	210	290	463	579
Taux de remplissage φ (-)	0,18	0,25	0,40	0,50
Longueur efficace des fibres L (m)	0,24	0,205	0,143	0,120
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	6,02 10 ⁻²	7,27 10 ⁻²	7,74 10 ⁻²	8,29 10 ⁻²
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	1889	2608	4164	5208

Le potentiel de captage de chacun des modules est évalué (cf. figure (3.15)) à travers la détermination de l'efficacité de captage dans les mêmes conditions opératoires : $u_g = 1,05 \text{ m.s}^{-1}$, $\text{CO}_2 = 5\% \text{vol.}$, MEA 30%mass..

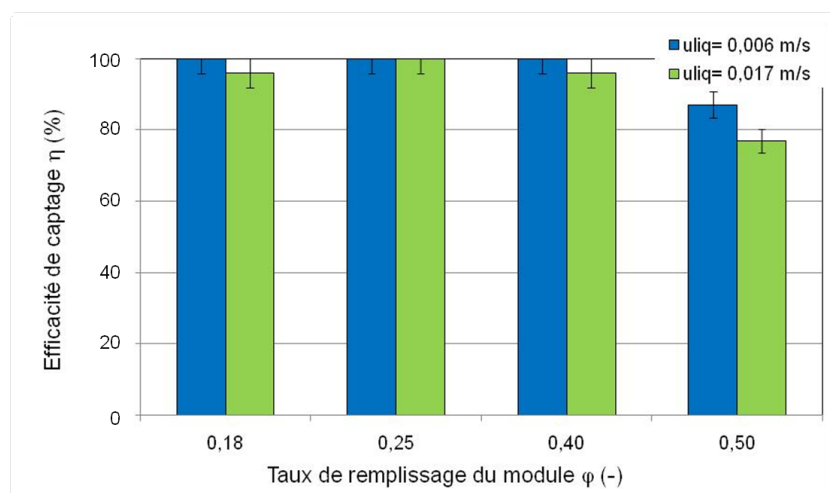


FIGURE 3.15 – Effet du taux de remplissage du module sur l'efficacité de captage, module Oxyplus, MEA 30%mass., CO_2 5%vol., $u_g = 1,05 \text{ m.s}^{-1}$

Les résultats obtenus pour des taux de remplissage compris entre 0,18 et 0,40 présentent des efficacités de captage toujours supérieures à 90% et proches, pour certaines conditions, de 100%.

Néanmoins, lorsque le taux de remplissage est supérieur à 0,40, les efficacités de captage sont inférieures à 90 voire 80%. Cette diminution de l'efficacité de captage peut être due à la non homogénéité de la répartition du faisceau de fibres dans la phase liquide. Cette mauvaise répartition entraîne une variation des vitesses de passage liquide à l'échelle microscopique qui perturbe l'écoulement moyen du flux. Ce phénomène appelé dispersion hydrodynamique peut être caractérisé par un coefficient de dispersion. Le régime d'écoulement de la phase gazeuse n'est donc probablement plus piston. Cette observation semble mettre en évidence le rôle clé joué par les effets de dispersion (côté gaz et côté liquide), qui n'a pas encore donné lieu des travaux approfondis dans la littérature.

3.3.4 Etude des potentialités des nouvelles fibres composites

Les nouvelles fibres composites développées par le LGC (cf. Chapitre 2) et évaluées ici sont les fibres PP-PTMSP et PP-Téflon AF. Les caractéristiques géométriques des modules sont résumées dans le tableau (3.4) ci-dessous.

Tableau 3.4 – Paramètres géométriques des autres modules de fibres composites

	PP-PTMSP	PP-Téflon AF
Nombre de fibres (-)	210	210
Taux de remplissage φ (-)	0,18	0,18
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	6,08 10 ⁻²	6,08 10 ⁻²
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	1908	1910

La figure (3.16) présente les résultats obtenus avec les fibres PP-PTMSP. Les résultats obtenus montrent une diminution significative de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la vitesse gaz. Cette diminution atteint 50% pour $u_g = 0,55 \text{ m.s}^{-1}$ et peut en partie s'expliquer par les conditions d'évaporation du solvant lors du séchage de la peau sur le support ou encore par une absorption de la peau dans le support poreux (Nguyen, 2010). Conformément aux observations précédentes, l'efficacité de captage augmente avec l'augmentation de la vitesse liquide et diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de CO₂ dans la phase gaz.

Les résultats obtenus sur les fibres PP-Téflon AF sont en adéquation avec les prévisions : une diminution de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la vitesse de passage de la phase liquide, cette diminution atteint 77% pour une vitesse gaz de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$. De plus, les résultats obtenus sont équivalents à ceux des fibres PP confirmant ainsi le grand intérêt des fibres composites pour le captage du CO₂ (Nguyen et al., 2011).

Par ailleurs, les fibres PP-Téflon AF présentent des efficacités de captage supérieures à celles des fibres PP-PTMSP alors que la perméabilité du Téflon AF (3900 Barrer ; Nguyen, 2010) vis-à-vis du CO₂ est inférieure à celle du PTMSP (18000 Barrer ; Nguyen, 2010). Cette observation confirme donc qu'au moins une des conditions de fabrication des fibres PP-PTMSP est à revoir pour améliorer les performances des fibres.

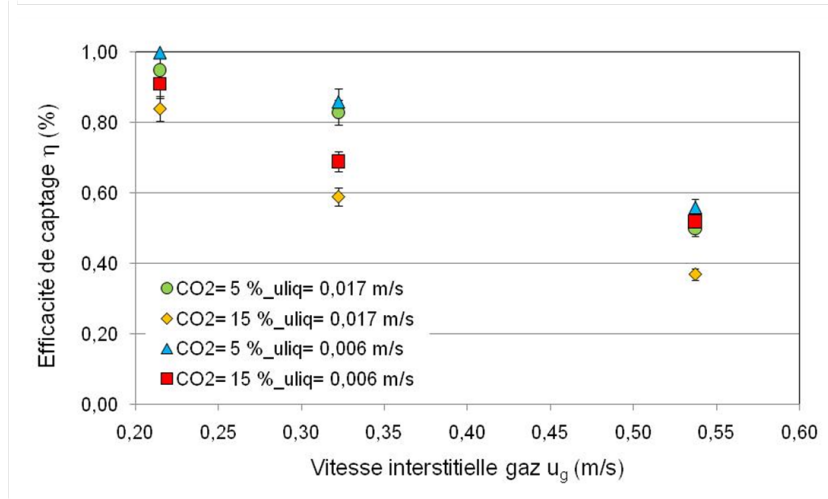


FIGURE 3.16 – *Effet des vitesses de passage gaz et liquide, de la composition gaz sur l'efficacité de captage des fibres PP-PTMSP, $\varphi = 0,18$, MEA 30%mass.*

Le module PP-Téflon AF a finalement été testé en comparaison avec trois autres modules dans le cadre d'une étude sur la stabilité dans le temps des performances de captage du CO_2 à travers un contacteur membranaire présentée au paragraphe (3.4).

3.3.5 Bilan sur les fibres composites

Les premiers résultats obtenus sur les fibres composites ont montré des résultats en adéquation avec ceux des fibres microporeuses :

- augmentation de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la vitesse liquide ;
- diminution de l'efficacité de captage avec l'augmentation de la fraction volumique de CO_2 et de la vitesse gaz.

Par ailleurs, les résultats, obtenus sur le module Oxyplus, $\varphi = 0,18$, ont mis en évidence que le maintien d'une efficacité de captage supérieure à 90% nécessite une vitesse de passage gaz inférieure à $2,0 \text{ m.s}^{-1}$. Néanmoins, le module concerné par ces valeurs n'a qu'une compacité de 0,18. Ainsi, la problématique de l'augmentation du facteur d'intensification est posée et sera développée par la suite.

La première voie explorée est l'augmentation du taux de remplissage du module. Les expériences menées ont montré qu'au-delà d'une compacité de 0,40, l'efficacité de captage diminue. Cette diminution est causée par une mauvaise répartition des fibres induisant des effets de dispersion hydrodynamique.

La seconde voie concerne le choix des matériaux et plus particulièrement le choix du polymère de la peau dense. Deux polymères ont été retenus de part leur plus grande perméabilité au CO_2 comparativement à celle du PMP. Ainsi, les résultats obtenus avec les fibres PP-Téflon AF (Nguyen, 2010) sont équivalents à ceux obtenus avec les fibres Oxyplus. Tandis que ceux obtenus avec les fibres PP-PTMSP sont inférieurs.

Ainsi, la dernière étape à aborder concerne la comparaison des deux types de fibres : microporeuses et composites, notamment vis-à-vis de la tenue dans le temps des performances d'absorption. En effet, les contacteurs composites sont théoriquement plus résistants au mouillage que les contacteurs microporeux et devraient en principe assurer des conditions de fonctionnement stables dans le temps.

3.4 Etude comparative de la stabilité des performances d'absorption

Les fibres composites ont montré des performances équivalentes à celles des fibres microporeuses traditionnelles. L'ajout d'une peau dense permet d'éviter le mouillage et devrait en principe maintenir des performances de captage optimales. Néanmoins, sur l'ensemble des essais réalisés avec les fibres microporeuses, l'incidence du phénomène de mouillage n'a pas été clairement mis en évidence. Afin de confirmer la supériorité théorique des fibres composites, une comparaison des résistances au mouillage des différents supports sur un long temps de contact est réalisée.

Contrairement aux essais précédent, où les modules étaient rincés et séchés à l'air libre à la fin de chaque journée d'essais, les membranes sont ici en contact permanent avec la phase liquide.

Quatre contacteurs membranaires sont étudiés, il s'agit de deux membranes microporeuses (Oxyphan en PP et PTFE) et de deux membranes composites (Oxyplus et PP-Téflon AF). La résistance limitée au mouillage des fibres PP est bien décrite dans la littérature, ces fibres sont donc retenues comme référence des fibres microporeuses dans cette étude. Les fibres Oxyplus sont toujours considérées, en tant que fibres commerciales, comme notre référence des fibres composites.

Afin de déterminer cette résistance au mouillage, l'efficacité de captage de chaque module est mesurée puis toutes les entrées et sorties du contacteur sont bouchées. La phase liquide est ainsi maintenue à l'intérieur du module en contact avec la membrane. Les modules sont stockés verticalement et à l'abri de la lumière pour ne pas influencer le vieillissement de la phase liquide par les UV. L'efficacité de captage est ensuite mesurée périodiquement.

Par ailleurs, tous les contacteurs utilisés pour cet essai sont neufs au début de l'étude afin d'éviter une éventuelle influence de la phase liquide sur les membranes. Les caractéristiques géométriques des contacteurs membranaires sont résumées dans le tableau (3.5).

Tableau 3.5 – Paramètres géométriques des quatre modules testés

	Oxyphan (PP)	PTFE	Oxyplus (PP- PMP)	PP–Téflon AF
Nombre de fibres (–)	54	27	54	54
Taux de remplissage φ (–)	0,05	0,13	0,05	0,05
Surface d'échange S_{ech} (m ²)	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale a (m ² .m ³)	358	302	486	486

Les figures (3.17) et (3.18) présentent les résultats obtenus en termes d'efficacité de captage et de flux de CO₂ transféré sur la durée des essais.

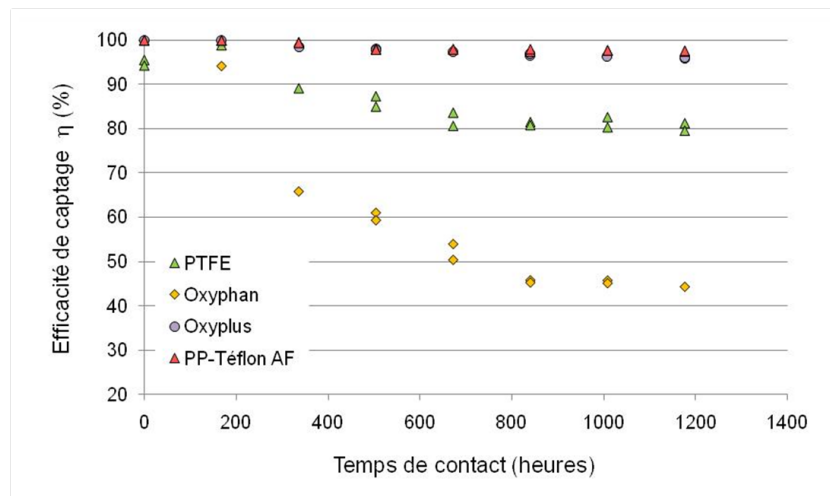


FIGURE 3.17 – Comparaison de la stabilité de l'efficacité de captage à long terme, MEA 30%*mass.*, $Q_l = 3 \text{ mL.min}^{-1}$, CO₂ 15%*vol.*, $Q_g = 100 \text{ mL.min}^{-1}$

Conformément aux résultats présentés dans la littérature (deMontigny et al., 2006 ; Wang et al., 2005 ; Zhang et al., 2008), les fibres PP sont des fibres très sensibles au mouillage. En effet, une diminution de l'efficacité de captage et du flux de CO₂ transféré est visible dès la 150^{ème} heure. L'efficacité de captage chute à 45% et le flux de transfert à $1,82 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ après 1200 heures de contact.

Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées pour expliquer la diminution des performances des membranes microporeuses suite à un contact avec une solution aqueuse d'alcanolamines. Outre le fait que le mouillage des pores soit graduel, des changements dans la structure de la membrane liés au gonflement ou à une réaction avec la phase liquide font partie des explications avancées entre autre par Barbe et al. (2000) et Wang et al. (2004).

Les fibres PTFE sont, comme attendues, plus résistantes au mouillage que les fibres PP. Néanmoins, la résistance n'est pas parfaite contrairement à ce que laissent entendre Nishikawa et al. (1995) et deMontigny et al. (2006). Ainsi, une diminution de l'efficacité de captage et du flux de CO_2 transféré est observée au-delà de la 300^{ème} heure de contact, conduisant à respectivement 80% et $3,43 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ après 1200 heures de contact.

Par ailleurs, les différences observées entre nos résultats et les résultats présents dans la littérature (Nishikawa et al., 1995 ; deMontigny et al., 2006) vis-à-vis des différences de tenue dans le temps des fibres PTFE peuvent en partie s'expliquer par des caractéristiques géométriques (diamètre des pores, porosité, distribution des pores...) et des conditions opératoires très variables (pression transmembranaire, durée d'exposition, composition de la phase liquide...).

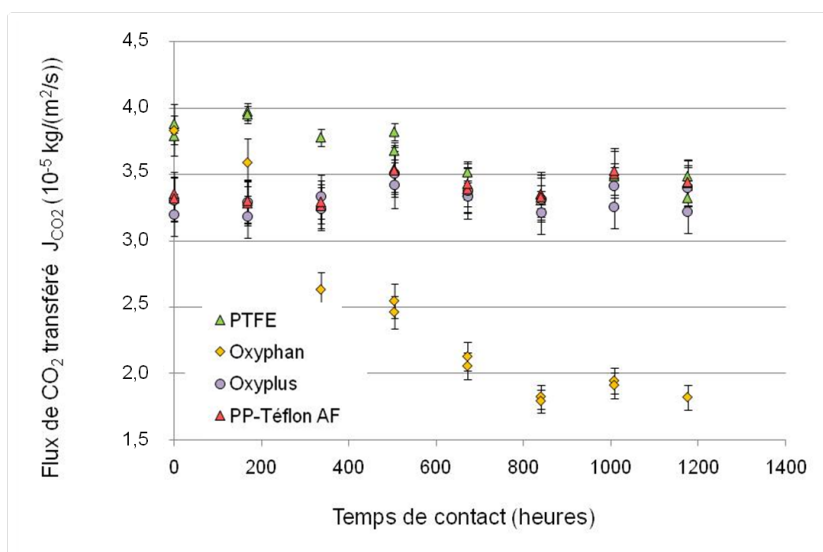


FIGURE 3.18 – Etude de la stabilité à long terme du flux de CO_2 transféré, MEA 30%mass., $Q_l = 3 \text{ mL.min}^{-1}$, CO_2 15%vol., $Q_g = 100 \text{ mL.min}^{-1}$

Les fibres composites confirment leur potentiel en ne montrant pas de baisse de leur performance pendant toute la durée de l'essai. Aucune diminution de l'efficacité de captage ou du flux de CO_2 transféré n'a été observée. Cependant, la figure (3.18) montre à t_0 , un flux de CO_2 transféré plus faible pour les fibres composites que pour les fibres microporeuses, cette différence est directement liée à la résistance au transfert de matière de la peau dense des fibres composites. Ainsi, au-delà de 500 heures de contact, l'efficacité de captage des fibres composites est largement supérieure à celles des fibres PTFE et PP. Pourtant, même après 1200 heures de contact, le flux de CO_2 transféré par les fibres PTFE reste au moins équivalent à celui transféré par les fibres composites. Une surface de membrane composite similaire sera donc nécessaire pour traiter le même volume de fumées que les modules microporeux bien que la surface spécifique développée par les fibres soit supérieure à celle des fibres PTFE (cf. Chapitre 5). Il sera donc très important d'avoir un coût de fabrication des fibres composites inférieur à celui des fibres PTFE.

Compte tenu de la diminution significative de l'efficacité de captage et du flux de transfert de matière avec le temps de contact, la question importante qui se pose alors est de savoir si ce mouillage est réversible ou pas? Afin de répondre à cette question, les modules sont, après 1200 heures d'essais, abondamment rincés avec de l'eau distillée puis séchés sous vide pendant 20 heures. L'efficacité de captage des modules séchés est ensuite mesurée dans les mêmes conditions opératoires (absorption du CO_2 en régime permanent) et les résultats obtenus sont présentés à la figure (3.19).

Les résultats des fibres PP, montrent qu'un séchage sous vide suffisamment long permet de récupérer presque totalement les performances initiales du contacteur membranaire. Ces résultats confirment que la résistance au mouillage des fibres PP par une solution aqueuse de MEA est faible.

Toutefois, ces fibres ne peuvent être utilisées pour le captage du CO_2 à l'échelle industrielle, d'une part parce que le temps de contact avant la baisse des performances due au mouillage est faible (150 heures soit environ 1 semaine) et d'autre part parce qu'il est impossible d'arrêter l'émission de fumées pendant une journée toutes les semaines pour nettoyer et sécher les contacteurs membranaires.

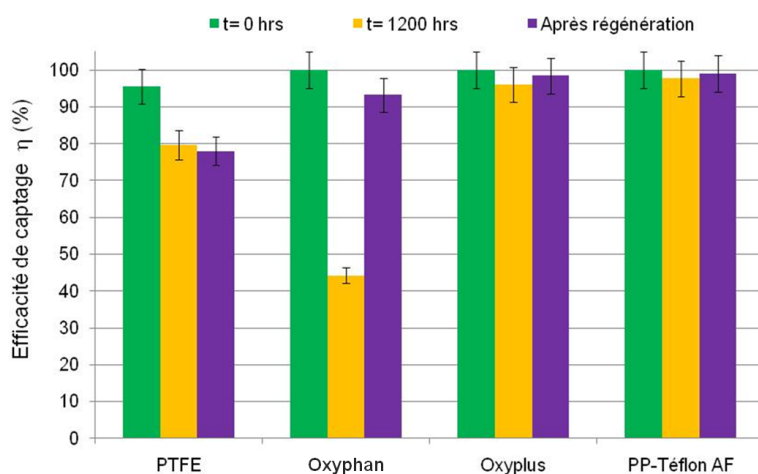


FIGURE 3.19 – Effet du séchage sous vide sur la réversibilité du mouillage des membranes, MEA 30%mass., $Q_l = 3 \text{ mL.min}^{-1}$, CO_2 15%vol., $Q_g = 100 \text{ mL.min}^{-1}$

Par ailleurs, aucun essai de cycles mouillage-séchage n'a été réalisé. Il est donc impossible de savoir combien de cycles pourraient être appliqués au module avant qu'il ne soit nécessaire de le remplacer.

Contrairement aux résultats attendus et à ceux obtenus sur les fibres PP, le séchage des fibres PTFE n'a pas permis de récupérer les performances initiales du module. Cela peut être dû à un séchage inapproprié des fibres (durée, température, niveau de vide...) ou encore à des modifications de la structure du matériau indépendant du mouillage comme observé par Barbe et al. (2000).

Les fibres composites ne présentent aucune modification significative de leurs performances. Cette observation confirme que la peau dense des fibres composites permet un fonctionnement en mode non-mouillé du contacteur membranaire sur une longue période.

Cependant, la perméabilité du PMP et du Téflon AF à l'eau (respectivement 1000 et 4000 Barrer ; Chabanon et al., 2011b) est suffisamment importante pour qu'une quantité non négligeable de vapeur d'eau puisse traverser la membrane et mouiller le support poreux. Néanmoins, ne s'agissant que d'eau (les polymères denses sont imperméables à la MEA) il sera en principe possible par séchage sous vide d'éliminer l'eau et de retrouver les performances initiales du contacteur. En effet, l'eau ne réagissant pas avec le PP, aucune modification de la structure du matériau support n'est à prévoir.

3.5 Conclusion

Ce chapitre rapporte les principaux résultats expérimentaux obtenus sur le captage du CO_2 par contacteur à membranes. Les objectifs des expérimentations menées ont permis :

- d'établir l'influence des paramètres opératoires sur les performances de captage ;
- d'étudier l'effet de la nature du solvant sur le transfert de matière ;
- de déterminer les potentialités des fibres composites pour le captage du CO_2 ;
- d'estimer la dépense énergétique associée à l'utilisation d'un contacteur membranaire (pertes de charge).

Les résultats obtenus sur l'effet des paramètres opératoires sont en adéquation avec les résultats présentés dans la littérature. Ainsi, l'augmentation de la vitesse gaz induit une augmentation du flux de CO_2 transféré grâce à l'augmentation de la force motrice mais entraîne une diminution de l'efficacité de captage du fait d'une diminution du temps de contact gaz-liquide. Au contraire, l'augmentation de la vitesse liquide permet d'obtenir une efficacité de captage et un flux de CO_2 transféré plus élevé grâce à l'augmentation de la force motrice.

L'augmentation de la fraction volumique de CO_2 dans le gaz entrant diminue la force motrice qui se traduit par une diminution de l'efficacité de captage du procédé. La diminution de la force motrice est liée à la diminution du facteur d'accélération qui augmente le temps de transfert du CO_2 de la phase gaz vers la phase liquide.

L'augmentation de la fraction massique de MEA dans la phase liquide permet en principe d'améliorer la cinétique de réaction et ainsi d'augmenter la force motrice du transfert de matière. Cependant, les expérimentations réalisées ont mis en évidence l'obtention d'un palier pour une fraction de MEA comprise entre 30 et 50%mass.. Ce palier est probablement lié à l'augmentation de la viscosité liquide qui induit une diminution du coefficient de transfert de matière global.

Bien que les configurations d'écoulement soient différentes (circulation du gaz côté lumen dans le cas des fibres composites et côté calandre dans le cas des fibres microporeuses), les performances de captage des fibres composites sont équivalentes à celles obtenues avec les fibres microporeuses en PTFE.

Néanmoins, la peau dense des fibres composites constitue une résistance supplémentaire au transfert de matière. Cette résistance se traduit par un flux de CO_2 transféré légèrement plus faible (11%).

Les fibres composites ont également démontré leur supériorité sur les fibres microporeuses en ce qui concerne leur résistance au mouillage.

Enfin, la corrélation de Happel permet l'estimation la plus précise des pertes de charge gaz côté calandre du module.

Les expériences menées ont permis d'obtenir un jeu de données relativement complet qui sera utilisé par la suite pour apporter des éléments de réponses à deux grandes questions clés en génie des procédés :

1. Quelles sont les possibilités et les limites des différentes approches en modélisation pour prédire les performances d'un contacteur membranaire ?
2. Quel est le potentiel de captage des contacteurs membranaires en terme de facteur d'intensification ?

Chapitre 4

Modélisation

4.1 Introduction

Les résultats expérimentaux présentés précédemment ont permis de valider, d'une manière générale, le concept du contacteur membranaire pour le captage du CO₂ par une solution aqueuse d'alcanolamine. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les possibilités et les limites des différentes approches de modélisation pour la prédiction des performances de séparation de ce type de procédé.

La mise au point d'un modèle prédictif est l'un des enjeux majeurs pour le dimensionnement du procédé de captage du CO₂ par un contacteur membranaire. De nombreux modèles allant du plus simple au plus complexe sont disponibles dans la littérature (Cussler et al., 1985 ; Karoor et Sirkar, 1993 ; Hoff, 2003 ; Lu et al., 2005 ; Keshavarz et al., 2008 ; Al-Marzouqi et al., 2008 ; Zhang et al., 2010 ; Faiz et al., 2011) mais à notre connaissance aucune étude comparative critique des différentes approches n'a été rapportée à ce jour.

Une comparaison a donc été menée afin d'évaluer le potentiel de prédiction de chacune des approches selon son degré de complexité. L'objectif ultime est de déterminer le ou les modèles qui pourront par la suite être utilisés pour estimer le plus rigoureusement possible les performances d'intensification du procédé.

Pour permettre une comparaison objective, un seul paramètre ajustable a été retenu : **le coefficient de transfert de matière dans la membrane, k_m .**

4.2 Présentation des différentes approches de modélisation d'un contacteur membranaire

L'Annexe E regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux retenus pour évaluer les différentes approches étudiées. Les paramètres physico-chimiques utilisés ci-dessous sont quand à eux définis à l'Annexe F.

4.2.1 Modèle du pseudo 1^{er} ordre

4.2.1.1 Définition

Cette approche a été abordée par de nombreux auteurs, parmi lesquels Qi et Cussler (1985a et 1985b), Wickramasinghe et al.(1993) ou encore Bottino et al. (2008).

Elle considère un bilan matière réalisé sur la phase gaz et pour lequel les hypothèses suivantes sont posées :

- écoulement piston de la phase gaz dans le module ;
- débit gaz constant entre l'entrée et la sortie du module ;
- la réaction chimique entre le CO₂ et la MEA dans la veine liquide est considérée comme étant une réaction du pseudo 1^{er} ordre. Cette condition induit deux possibilités : soit la réaction chimique est du 1^{er} ordre soit l'un des réactifs (ici l'amine) est en très large excès permettant de considérer sa concentration constante dans le module. La concentration en CO₂ dans la phase liquide est infiniment faible et peut être négligée ;
- la température et la pression sont supposées constantes dans l'unité de captage.

Sur ces bases, le bilan matière sur le soluté absorbé (CO₂) s'exprime :

$$u_g \frac{dC_{CO_2,g}}{dz} = -k_{glob} a_g C_{CO_2} \quad (4.1)$$

Avec :

- u_g : vitesse interstitielle gaz (m.s⁻¹)
- $C_{CO_2,g}$: concentration en CO₂ dans le gaz (mol.m⁻³)
- k_{glob} : coefficient de transfert de matière global (m.s⁻¹)
- a_g : aire interfaciale gaz-liquide (m².m⁻³)

Le paramètre $k_{glob}.a$ (s⁻¹) est équivalent à l'inverse du temps de transfert. Il correspond au produit de l'aire interfaciale (m².m⁻³) et du coefficient de transfert de matière global (k_{glob}), regroupant les coefficients de transfert de matière des différentes zones traversées par le CO₂ après la phase gaz (cf. paragraphe 1.3.1).

En partant de la définition de l'efficacité de captage (cf. équation (2.1)) et en respectant l'hypothèse d'un débit gaz constant, alors l'expression de l'efficacité de captage devient :

$$\eta = \frac{Q_g^{in} C_{CO_2,g}^{in} - Q_g^{out} C_{CO_2,g}^{out}}{Q_g^{in} C_{CO_2,g}^{in}} = \frac{C_{CO_2,g}^{in} - C_{CO_2,g}^{out}}{C_{CO_2,g}^{in}} = 1 - \frac{C_{CO_2,g}^{out}}{C_{CO_2,g}^{in}} \quad (4.2)$$

- η : efficacité de captage du CO₂ (-)
- Q_g^{in} et Q_g^{out} : débit volumique de la phase gaz respectivement entrant et sortant du module (m³.s⁻¹)
- $C_{CO_2,g}^{in}$ et $C_{CO_2,g}^{out}$: concentration de CO₂ dans la phase gaz respectivement en entrée et sortie du contacteur membranaire (mol.m⁻³).

Ainsi, pour un contacteur membranaire de longueur L (m), l'équation (4.1) conduit, après intégration, à l'expression suivante de l'efficacité de captage :

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-k_{glob} a_g L}{u_g}\right) \quad (4.3)$$

Le paramètre $\left(\frac{u_g}{L}\right)$ correspond au temps de contact entre la phase gaz et le milieu extérieur. Le rapport entre le temps de contact et le temps du transfert est adimensionnel et gouverne les performances du procédé.

Bien que très contraignant de par ses hypothèses, ce modèle permet néanmoins d'obtenir une première approche du coefficient de transfert de matière global du procédé.

4.2.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Plusieurs séries de mesures, obtenues sur les fibres microporeuses PTFE et composites Oxy-plus, sont utilisées pour évaluer les différentes approches. Les expériences ont été menées dans des conditions opératoires induisant un très large excès de MEA devant la quantité de CO_2 absorbée. Le seul paramètre ajustable de ce modèle est le coefficient de transfert de matière global, intégrant le transfert dans la membrane et dans la phase liquide.

Tout d'abord, les résultats des fibres PTFE sont simulés. Expérimentalement, deux vitesses de passage liquide et deux compacités des fibres sont testées. Les résultats obtenus sur la variation de la vitesse de passage de la phase liquide sont présentés à la figure (4.1).

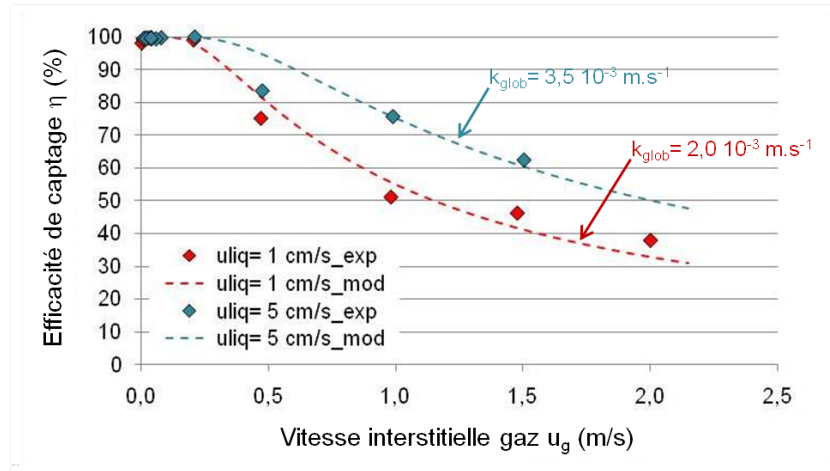


FIGURE 4.1 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

Un coefficient de transfert de matière global est estimé pour chacune des vitesses liquide testées. En augmentant la vitesse de passage de la phase gaz d'un facteur 5, le coefficient de transfert de matière est augmenté d'un facteur 1,75 : $k_{glob} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $k_{glob} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

Conformément au modèle des résistances en série présenté au Chapitre 1, le coefficient de transfert de matière global regroupe les coefficients de transfert de matière dans la membrane et dans le liquide. Une augmentation d'un facteur 5 de la vitesse de passage de la phase liquide induit une augmentation du nombre de Reynolds liquide, également d'un facteur 5, lui même induisant une augmentation du nombre de Sherwood liquide (cf. Gabelman et Hwang, 1999 ; Ho et Sirkar, 1992). Or, ce dernier est directement lié au coefficient de transfert de matière dans le liquide. Toute chose étant égale par ailleurs, l'augmentation de ce dernier induit une augmentation du coefficient de transfert de matière global, expliquant la différence observée.

La figure (4.2) présente les résultats simulés pour deux compacités de modules contenant le même type de fibres (PTFE).

Les résultats simulés sur deux modules de compacités différentes pour des vitesses de passage liquide proches présentent deux coefficients de transfert de matière globaux différents d'un facteur 10, $k_{glob} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$ et $k_{glob} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$.

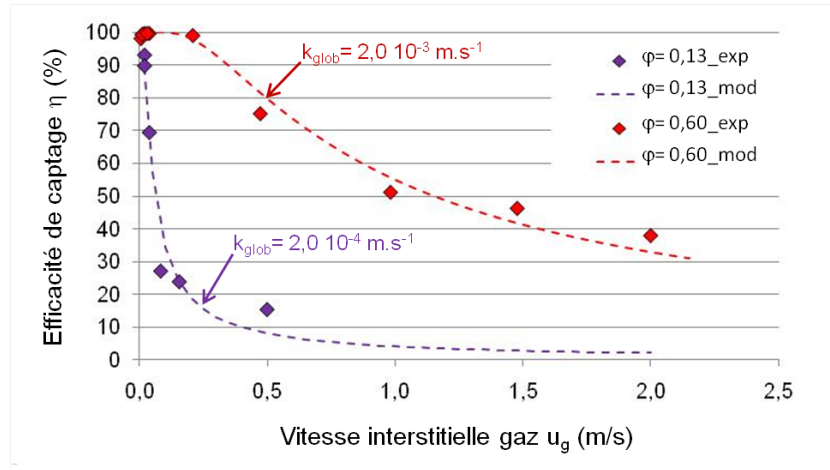


FIGURE 4.2 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, CO_2 15%vol., MEA 30%mass., $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$ et $u_l = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$

Les deux modules ont la même longueur efficace de fibres et le même diamètre interne de module, aussi la différence de compacité (soit un nombre de fibres différent) induit une différence d'aire interfaciale. Cette aire interfaciale plus faible (pour $\varphi = 0,13$) entraîne un temps de transfert plus long et donc une efficacité de captage plus faible. Cependant, la diminution de l'aire interfaciale, seule, ne suffit pas à expliquer la détermination d'un coefficient de transfert de matière global plus petit.

La figure (4.3) présente la simulation des résultats expérimentaux obtenus sur les fibres composites Oxyplus pour deux compositions de phase liquide.

Les coefficients de transfert de matière déterminés par simulation pour les fibres composites sont de $9,80 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 20%mass. et $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 30%mass..

La composition de la phase liquide semble donc avoir une influence sur le coefficient de transfert de matière global déterminé. Cependant, ce modèle ne permet ni de prendre en compte ni de prédire tous les paramètres influençant le transfert de matière et plus particulièrement le rôle de la phase liquide. Cette observation amène donc à conclure que le modèle du pseudo 1^{er} ordre ne doit être utilisé, en toute rigueur, que pour des conditions opératoires restrictives et significativement éloignées des conditions employées à l'échelle industrielle.

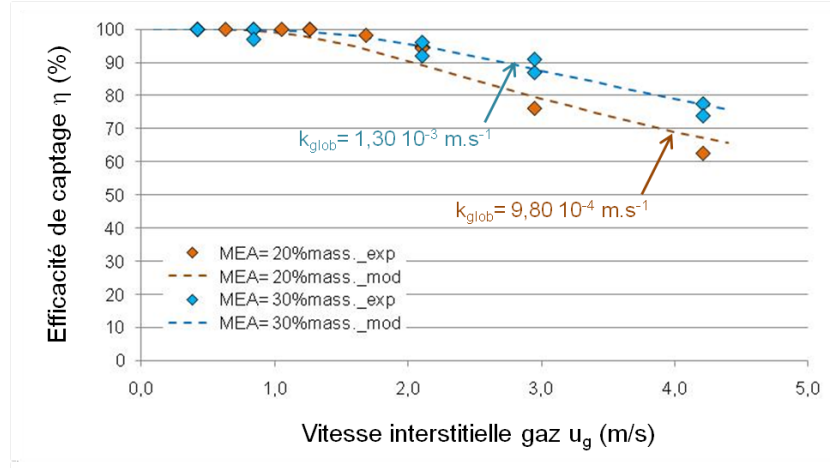


FIGURE 4.3 – Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle du pseudo 1^{er} ordre, $u_l = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 5%vol., $\varphi = 0,18$

4.2.1.3 Limites à l'utilisation de ce modèle

L'utilisation du modèle du pseudo 1^{er} ordre est très restrictive. Celui-ci ne peut pas être employé pour simuler les performances de captage d'un contacteur membranaire fonctionnant dans des conditions industrielles.

En effet, l'optimisation énergétique des performances de captage du CO_2 , par une solution aqueuse de MEA à 30%mass., dans une colonne d'absorption a mis en évidence un taux de charge optimal de la MEA de 0,242 en entrée et de 0,485 en sortie (Abu-Zahra et al., 2007). Ces mêmes taux de charge devraient donc être appliqués aux contacteurs membranaires puisque l'objectif du module est d'intensifier le transfert de matière : soit le transfert d'une même quantité de matière qu'une colonne dans un volume plus petit.

Or, un fort taux de charge en sortie du module induit une variation significative de la concentration en MEA. Dans ces conditions, la réaction chimique entre le CO_2 et la MEA ne peut plus être considérée comme une réaction du pseudo 1^{er} ordre.

Par ailleurs, la fraction volumique de CO_2 dans la phase gaz varie de 3 à 15% dans le cas d'un captage postcombustion. Or, au-delà de 5%vol., l'absorption du CO_2 de la phase gaz induit une variation significative de la vitesse interstitielle du gaz (u_g). Cette diminution est d'autant plus significative que la fraction volumique de CO_2 et l'efficacité de captage (90% requis) sont élevées.

Par conséquent, il est nécessaire de faire appel à des approches de modélisation plus adaptées aux conditions de fonctionnement des modules membranaires pour espérer obtenir un modèle prédictif.

4.2.2 Modèle 1D

4.2.2.1 Définition

Contrairement au modèle précédent, le modèle 1D, développé par Rode et al. (JMS-11722R1), considère à la fois la phase gaz, la phase liquide et la membrane. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- un régime d'écoulement piston côté gaz et côté liquide ;
- des coefficients de transfert de matière dans chacune des phases déterminés à partir des corrélations disponibles dans la littérature ;
- une température supposée constante.

Par ailleurs, le modèle 1D considère la réaction chimique entre le CO₂ et la MEA ce qui induit la prise en compte de :

- la variation du débit de la phase gaz avec l'absorption du CO₂ ;
- l'existence d'un gradient concentration en MEA dans la phase liquide ;
- l'existence d'un gradient concentration en CO₂ dans la phase gaz et la phase liquide.

Le système d'équations à résoudre fait intervenir :

- le bilan sur le CO₂ dans la phase gaz :

$$d(Q_g C_{CO_2,g}) = -k_{glob} a C_{CO_2,g} S_{cal} dz \quad (4.4)$$

- le bilan global sur la phase gaz :

$$Q_g^{in} \frac{P_g^{in}}{RT} (1 - y_{CO_2}^{in}) = Q_g \frac{P_g}{RT} (1 - y_{CO_2}) \quad (4.5)$$

- la contrainte stoechiométrique due à la réaction chimique :

$$d(Q_l C_{MEA,l}) = -2 d(Q_g C_{CO_2,g}) \quad (4.6)$$

- L'équation de pertes de charge du fluide circulant côté calandre ; utilisation de l'équation de Happel :

$$-\frac{\Delta P}{dz} = \frac{4 \mu \kappa}{r_e^2} \frac{\varphi^2}{(1 - \varphi)^2} u \quad (4.7)$$

- L'équation de pertes de charge du fluide circulant à l'intérieur des fibres ; utilisation de la corrélation de Hagen Poiseuille :

$$-\frac{\Delta P}{dz} = \frac{8 \mu}{r_e^2 \left(1 - \frac{\delta}{r_e}\right)^4} \varphi u \quad (4.8)$$

Le modèle est ensuite rendu adimensionnel sur la base de trois variables : la concentration en CO₂ en entrée de la phase gaz, la pression d'entrée de la phase gaz et la longueur des fibres. Il associe les équations énoncées précédemment ci-dessus pour former le système suivant :

$$\frac{dC_{CO_2,g}^*}{dz^*} = \frac{C_{CO_2,g}^*}{P_g^*} \left[\frac{dP_g^*}{dz^*} - \frac{k_{glob}^*}{\left(1 - y_{CO_2}^0\right)} (P_g^* - C_{CO_2,g}^* y_{CO_2}^0)^2 \right] \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_{MEA,l}^*}{dz^*} = 2 \frac{v_g}{v_l} k_{glob}^* C_{CO_2,g}^* \quad (4.10)$$

$$\frac{dP_g^*}{dz^*} = -G \frac{(1 - y_{CO_2}^0) (u_g^0)^2}{\left(P_g^* - C_{CO_2,g}^* y_{CO_2}^0\right)} \quad (4.11)$$

L'expression de G dépend du lieu d'écoulement de la phase gaz :

- Si le gaz circule à l'extérieur des fibres

$$G = \frac{2 \kappa \mu_g}{r_e} \frac{\varphi}{(1 - \varphi)^3 \left(1 - \frac{\varphi}{r_e}\right)^4} \frac{1}{\varphi^2 k_{max} P_g^0} \quad (4.12)$$

- Si le gaz circule à l'intérieur des fibres

$$G = \frac{4 \mu_g}{r_e} \frac{1}{\left(1 - \frac{\varphi}{r_e}\right)^4} \frac{1}{\varphi^2 k_{max} P_g^0} \quad (4.13)$$

Avec :

- $C_{CO_2,g}^*$: concentration en CO₂ adimensionnelle dans la phase gaz (-), obtenu par $C_{CO_2,g}^* = \frac{C_{CO_2,g}}{C_{CO_2,g}^{in}}$
- P_g^* et P_g^{in} : pression adimensionnelle de la phase gaz respectivement dans le module et en entrée gaz (-), estimé par $P_g^* = \frac{P_g}{P_g^{in}}$
- k_{glob}^* : coefficient de transfert de matière global adimensionnel (-), défini par :

$$k_{glob}^* = 1 \quad (4.14)$$

- $y_{CO_2}^{in}$: fraction volumique de CO₂ dans la phase gaz entrant dans le module (-)
- $C_{MEA,l}^*$: concentration adimensionnelle de MEA dans la phase liquide (-), défini par :

$$C_{MEA,l}^* = \frac{C_{MEA,l}}{C_{CO_2,g}^{in}} \quad (4.15)$$

- v_g et v_l : vitesse superficielle respectivement du gaz et du liquide (m.s⁻¹)
- κ : coefficient de Kozeny (-)
- μ_g : viscosité de la phase gaz (Pa.s)
- r_e : rayon externe des fibres (m)
- φ : taux de remplissage du module (-)
- k_{max} : coefficient de transfert de matière maximal (m.s⁻¹), défini par :

$$k_{max} = m E_{max} k_l = m \sqrt{C_{MEA,l}^n k_r D_l} \quad (4.16)$$

- m : coefficient de partage (-)
- E_{max} : facteur d'accélération maximal (-)
- k_l : coefficient de transfert de matière dans la phase liquide (m.s⁻¹)
- $C_{MEA,l}$: concentration en MEA libre dans la phase liquide (mol.m⁻³)
- n : ordre de réaction partiel par rapport à la MEA (-)
- k_r : constante cinétique de réaction (m⁻³.kmol⁻¹.s⁻¹)
- D_l : coefficient de diffusion du CO₂ dans la phase liquide (m².s⁻¹)

Le modèle 1D est résolu numériquement (logiciel Matlab), grâce aux méthodes de résolution préprogrammées (bvp4c), le listing du programme est présenté en Annexe D. Par ailleurs, expérimentalement, les phases circulent à contre courant, aussi les conditions aux limites nécessaires au modèle sont (cf. figure (4.4)) :

- En entrée gaz (= sortie liquide) : $z^* = 0$; $C_{CO_2,g}^{*0} = 1$; $P_g^{*0} = 1$;
- En sortie gaz (= entrée liquide) : $z^* = L$; $C_{MEA,l}^{*L} = 830$; $P_g^{*L} = 0,972$;

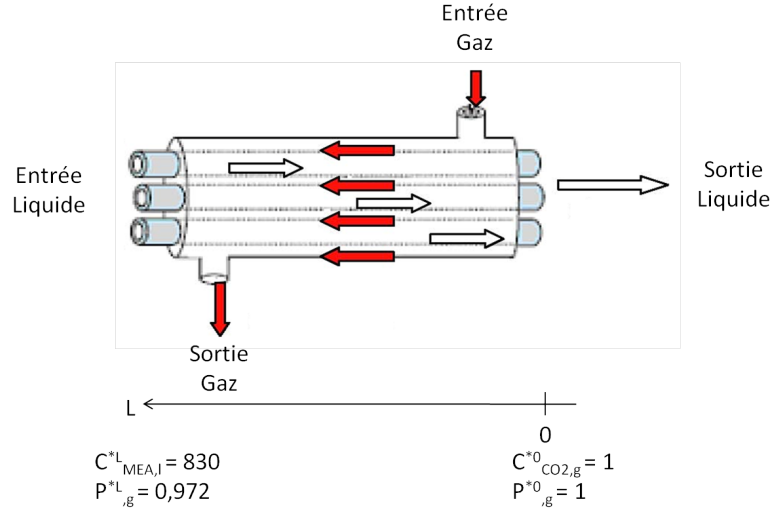


FIGURE 4.4 – Représentation des conditions aux limites du modèle 1D

Les résultats simulés sont ajustés aux résultats expérimentaux par le choix du coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m).

4.2.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les mêmes résultats expérimentaux, que pour le modèle du pseudo 1^{er} ordre, sont utilisés pour évaluer le coefficient de transfert de matière de la membrane avec le modèle 1D.

La figure (4.5) présente le coefficient de transfert de matière de la membrane estimé pour deux vitesses liquide dans un même contacteur membranaire. Les coefficients de transfert de matière déterminés sont différents pour chacune des deux vitesses, $k_m = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $k_m = 7,28 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

Le coefficient de transfert de matière de la membrane est le seul paramètre ajustable du modèle. L'hypothèse d'une modification de structure a été écartée par les essais de répétabilité des expérimentations (hors étude de stabilité des performances). Ainsi, la différence de k_m observée sur un même module pour deux vitesses liquide peut s'expliquer :

- par les incertitudes sur l'estimation de chacun des paramètres : la valeur de k_m estimée englobe l'ensemble de ces erreurs ;
- par la dépendance de k_m vis-à-vis des conditions opératoires.

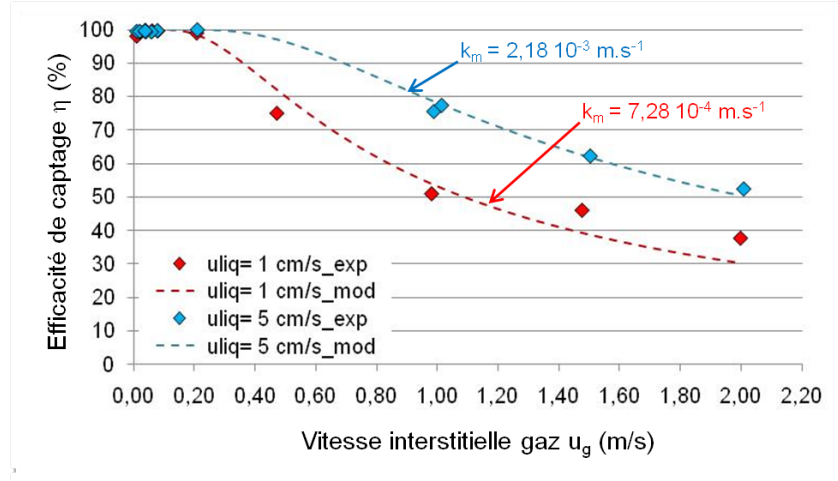


FIGURE 4.5 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

La figure (4.6) présente les coefficients de transfert de matière de la membrane déterminés pour deux vitesses proches pour deux compacités des mêmes fibres : pour $\varphi = 0,60$: $k_m = 7,28 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et pour $\varphi = 0,13$: $k_m = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

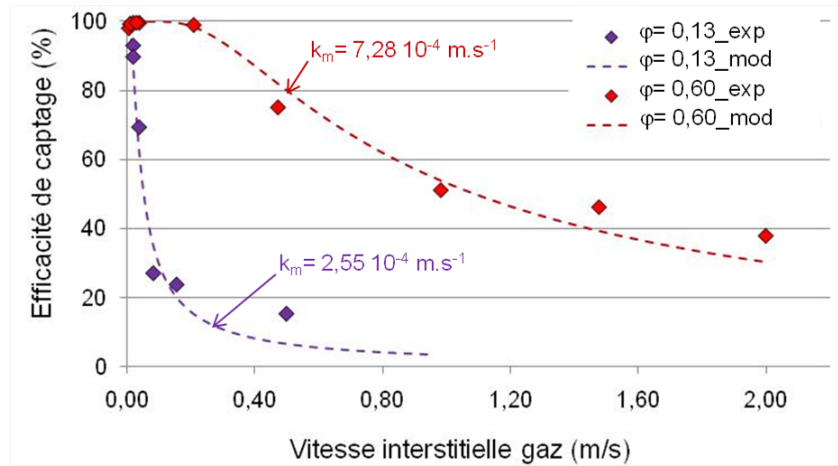


FIGURE 4.6 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D, $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$ et $u_l = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

La figure (4.7) présente l'évolution du facteur d'accélération, E , dans la phase liquide selon la composante axiale, pour différentes valeurs de vitesses gaz. Ainsi, la figure montre un facteur d'accélération variant dans le sens axial induisant un coefficient de transfert de matière global variant lui aussi dans le module et une force motrice non constante. Cette observation permet de conclure que le modèle du pseudo 1^{er} ordre ne peut être utilisé qu'à titre indicatif, même sur des résultats obtenus à l'échelle laboratoire, dans la mesure où l'hypothèse d'un coefficient global du transfert de matière constant (cf. équation (4.1)) n'est pas respectée.

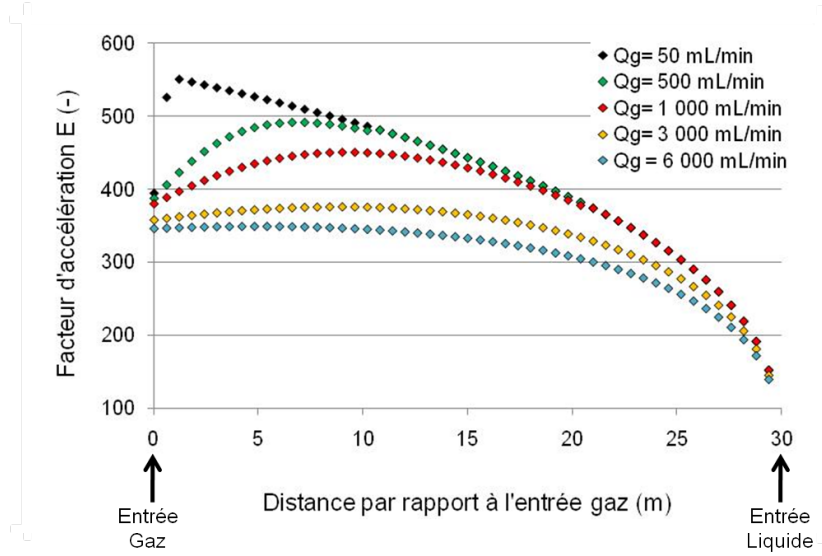


FIGURE 4.7 – Evolution du facteur d'accélération dans la phase liquide avec la longueur des fibres, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$

Le coefficient de transfert de matière dans la membrane Oxyplus est évalué et le résultat est présenté à la figure (4.8). Un coefficient de $7,11 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 20%mass. et de $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 30%mass. sont estimés.

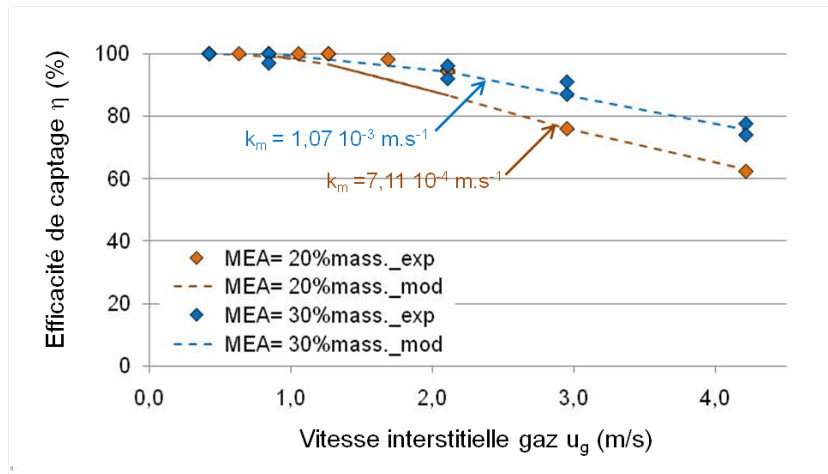


FIGURE 4.8 – Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 1D, $u_l = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 5%vol., $\varphi = 0,18$

4.2.2.3 Limites à l'utilisation du modèle 1D

Les limites du modèle 1D sont liées à la prédiction directe des coefficients de transfert de matière par les corrélations et au régime d'écoulement piston considéré. Comme le montre le nombre d'équations disponibles dans la littérature et en partie résumées par Gabelman et Hwang (1999), l'estimation du coefficient de transfert de matière côté calandre, que ce soit dans une phase gaz ou une phase liquide, est très difficilement réalisable.

Cependant, l'approche 1D semble permettre une très bonne capacité d'ajustement des données, sur la base d'un seul paramètre ajustable (k_m).

4.2.3 Modèle 1D-2D

4.2.3.1 Définition

En dehors des modèles reposant sur la notion de coefficient de transfert de matière, estimé via des corrélations, une alternative consiste en une description plus fine des processus intervenant. Ces contributions sont de type convection et diffusion. Aucune corrélation n'est alors nécessaire, la résolution directe des équations différentielles est faite et les contributions hydrodynamiques et réactionnelles conduisant à la prédiction des performances du procédé sont intégrées.

Plusieurs niveaux d'approche de convection-diffusion, de complexité croissante, sont évalués dans ce chapitre.

La résistance au transfert de matière de la phase gaz est très généralement négligeable (grâce à une meilleure diffusion du composé dans la phase gaz par rapport à la phase liquide) dans le cas du captage postcombustion du CO_2 par une solution d'alcanolamine. Par conséquent, la concentration en CO_2 dans le gaz peut être considérée en première approche comme constante selon la composante radiale.

Le modèle 1D-2D considère un écoulement piston côté gaz et une distribution hydrodynamique de l'écoulement côté liquide. La distribution hydrodynamique est bidimensionnelle et repose sur la prise en compte de la diffusion et la convection dans la veine liquide.

Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle 1D-2D sont :

- un débit de gaz constant ;
- une température et une pression constantes ;
- un équilibre thermodynamique atteint à l'interface gaz-liquide permettant l'application de la loi de Henry ;
- une contribution de type diffusion considérée dans le sens radial et non dans le sens axial du fait d'un gradient de concentration dans le sens radial beaucoup plus important ;
- une contribution de type convection considérée dans le sens axial et non dans le sens radial du fait d'un gradient de vitesse plus important.

Par ailleurs, tout comme le modèle 1D, le modèle 1D-2D prend en compte la variation de concentration en MEA dans la phase liquide et celle en CO_2 dans les phases gaz et liquide.

Le système d'équations résolues considère :

- le transfert de matière dans la phase liquide

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial z} = D_l \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial r} \right) \right] + R_{CO_2} \quad (4.17)$$

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{MEA,l}}{\partial z} = D_{MEA} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{MEA,l}}{\partial r} \right) \right] + 2 R_{CO_2} \quad (4.18)$$

- la contrainte stoechiométrique

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{MEA,l}}{\partial z} = -2 u_g \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial z} \quad (4.19)$$

Avec :

- R_{CO_2} : cinétique de réaction entre le CO_2 et la MEA ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), défini par : $R_{CO_2} = kr C_{CO_2,l} C_{MEA,l}$
- $u_{z,l}$: profil de vitesse de la phase liquide selon z , en régime laminaire (m.s^{-1})
 - si le liquide circule à l'intérieur des fibres : équation (1.71) ;
 - si le liquide circule côté calandre, le modèle de la surface libre de Happel est appliqué (cf. figure (1.22)) : équation (1.72) ;
- u_g : vitesse moyenne de la phase gaz (m.s^{-1})
- $C_{CO_2,l}$ et $C_{CO_2,g}$: concentration en CO_2 respectivement dans la phase liquide et dans la phase gaz (mol.m^{-3})
- $C_{MEA,l}$: concentration en MEA dans la phase liquide (mol.m^{-3})
- $D_{CO_2,l}$ et $D_{MEA,l}$: coefficient de diffusion respectivement du CO_2 et de la MEA dans la phase liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Le modèle 1D-2D est résolu avec le logiciel Comsol, grâce aux méthodes de résolution préprogrammées. Les conditions aux limites du modèle sont présentées sur la figure (4.9). Dans cette approche, le coefficient de transfert de matière dans la membrane est déterminé à partir d'une des conditions limites :

$$D_l \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial r} = k_{ext} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,l,int}) \quad (4.20)$$

Avec k_{ext} le coefficient de transfert de matière extérieur défini par : $\frac{1}{k_{ext}} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m}$.

4.2.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure (4.10) présente les coefficients de transfert de matière dans la membrane estimés par ajustement des résultats expérimentaux sur les fibres PTFE pour deux vitesses liquide dans le module : $k_m = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $k_m = 9,80 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le modèle 1D et le modèle du pseudo 1^{er} ordre, néanmoins elles diffèrent quantitativement.

La figure (4.11) présente deux coefficients de transfert de matière dans la membrane obtenus pour les deux compacités des fibres PTFE. Pour $\varphi = 0,60$: $k_m = 9,80 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$; tandis que pour $\varphi = 0,13$: $k_m = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

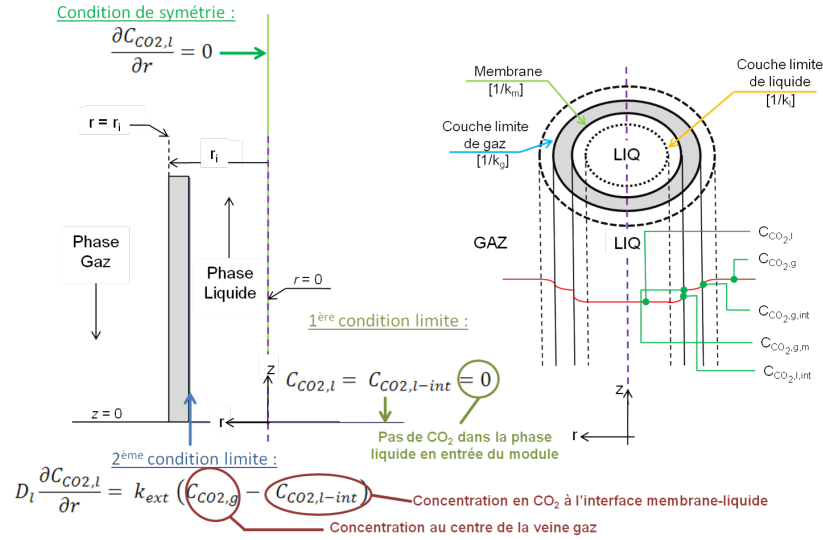


FIGURE 4.9 – Représentation des conditions aux limites du modèle 1D-2D

Enfin, la figure (4.12) présente les deux coefficients de transfert de matière dans la membrane Oxyplus ajustés pour représenter au mieux les résultats expérimentaux. Avec une fraction massique de 20% en MEA dans la phase liquide, k_m est de $6,97 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Il est de $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction massique de 30%.

Les résultats simulés mettent toujours en évidence des variations de la résistance au transfert de la membrane avec la variation de la géométrie du module, des vitesses de passage gaz et liquide.

Il semble donc impossible à ce stade de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux avec une valeur de k_m propre à une membrane. Deux approches plus sophistiquées, toujours basées sur le modèle convection-diffusion, vont être maintenant évaluées.

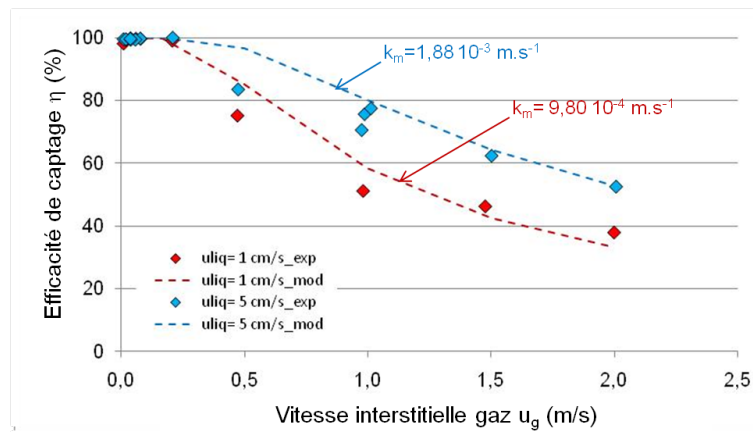


FIGURE 4.10 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 1D-2D, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

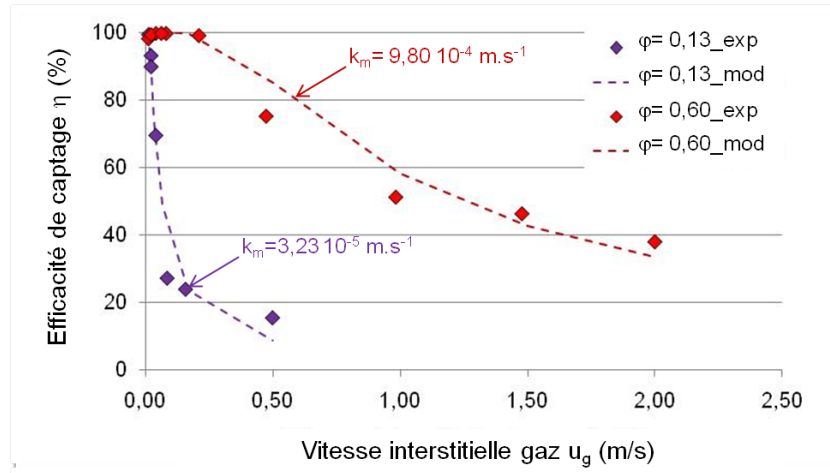


FIGURE 4.11 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle du 1D-2D, $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$ et $u_l = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$ CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

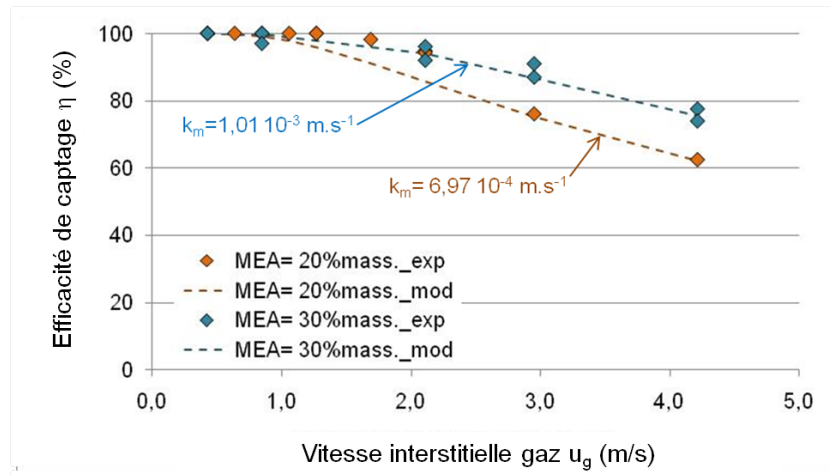


FIGURE 4.12 – Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 1D-2D, $u_l = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 5%vol., $\varphi = 0,18$

4.2.4 Modèle 2D

4.2.4.1 Présentation

Le modèle 2D est un modèle de complexité supérieure au modèle précédent. Celui-ci considère une distribution hydrodynamique de l'écoulement des deux côtés de la membrane : côté gaz et côté liquide.

Le modèle, développé par Nguyen (2010) et N. Boucif, est résolu avec le logiciel Comsol.

Ce modèle ne considère que la température et la pression comme étant constantes et prend en compte :

- les gradients de concentration en CO_2 côté gaz et côté liquide ;
- le gradient de concentration en MEA dans la phase liquide et donc le taux de charge ;
- la réaction entre le CO_2 et la MEA dans la phase liquide ;
- la diminution du débit côté gaz due à l'absorption du CO_2 .

Le système d'équations à résoudre fait intervenir :

- le transfert de matière dans la phase liquide

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{MEA,l}}{\partial z} = D_{MEA} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{MEA,l}}{\partial r} \right) \right] + 2 R_{CO_2} \quad (4.21)$$

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial z} = D_l \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial r} \right) \right] + R_{CO_2} \quad (4.22)$$

- le transfert de matière sur le CO_2 dans la phase gaz

$$u_{z,g} \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial z} = D_g \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial r} \right) \right] \quad (4.23)$$

- le bilan matière sur le CO_2 dans la membrane

$$D_m \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,m}}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (4.24)$$

Les conditions aux limites du modèle sont présentées à la figure (4.13). Dans cette approche, le paramètre ajustable est le coefficient de diffusion dans la membrane. Ce paramètre permet d'estimer le coefficient de transfert de matière dans la membrane à partir de l'équation (1.18).

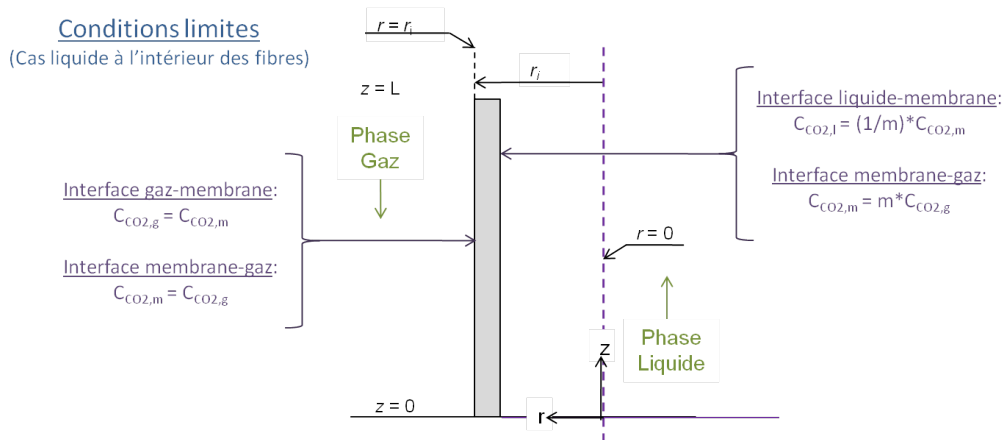


FIGURE 4.13 – Conditions aux limites du modèle 2D, cas du liquide circulant à l'intérieur des fibres et du gaz côté calandre

4.2.4.2 Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats simulés

Les résultats expérimentaux utilisés pour ajuster les résultats simulés sont les mêmes que ceux utilisés précédemment. La figure (4.14) présente deux coefficients de transferts de matière différents pour deux vitesses de liquide : $k_m = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ et $k_m = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_l = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$. Les valeurs de k_m estimées sont proches de celles obtenues avec les modèles précédents.

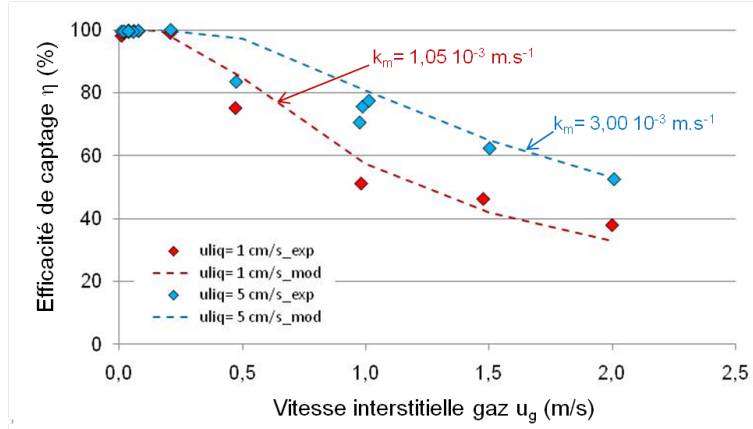


FIGURE 4.14 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

Les coefficients de transfert de matière dans la membrane estimés pour deux compacités de fibres PTFE sont présentés à la figure (4.15). Une valeur de k_m de $9,00 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$ et $k_m = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$. Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que celles estimées avec les modèles 1D et 1D-2D.

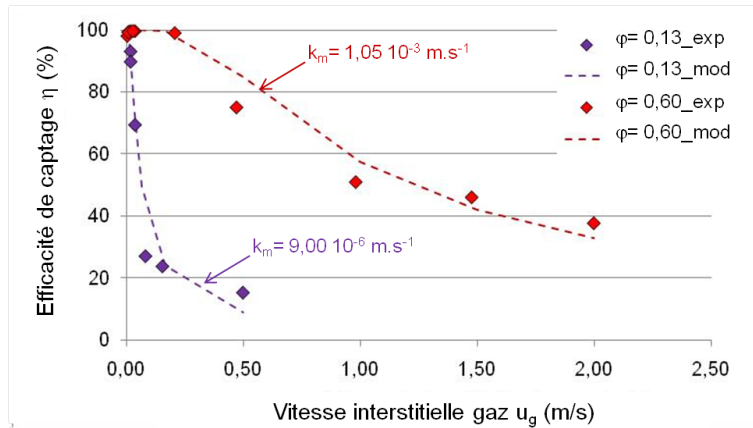


FIGURE 4.15 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D, $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,60$ et $u_l = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ pour $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., MEA 30%mass.

La figure (4.16) présente l'estimation par le modèle 2D des coefficients de transfert de matière dans la membrane Oxyplus. Les valeurs obtenues sont $k_m = 7,33 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 20%mass. et $k_m = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pour une fraction de MEA de 30%mass.. Pour ces fibres également, les coefficients de transfert estimés sont similaires à ceux estimés par les précédentes approches.

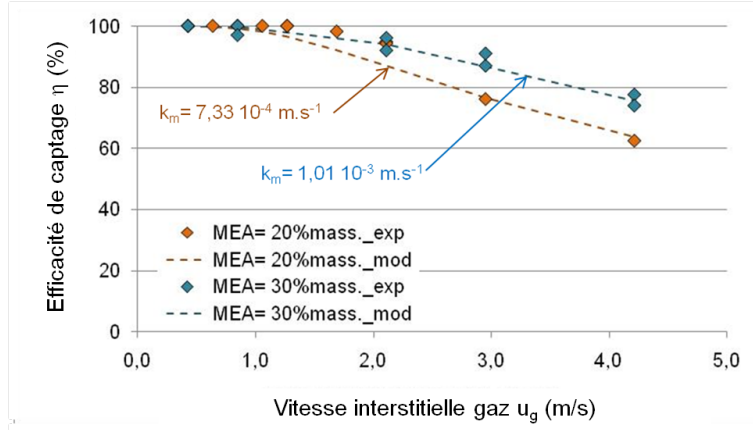


FIGURE 4.16 – Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle 2D, $u_l = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 5%vol., $\varphi=0,18$

L'utilisation du modèle 2D ne permet pas d'obtenir une valeur de k_m propre à un module, tout comme les approches précédentes.

4.2.5 Modèle 2D-T

4.2.5.1 Présentation du modèle

Ce modèle 2D, développé par TNO (Pays-bas) dans le cadre du projet CESAR, considère les profils d'écoulement hydrodynamiques, les gradients de concentration et les variations de débit liées à l'absorption. Cependant, il prend aussi en compte l'effet de la diffusion dans le sens axial et la variation de température liée à la réaction chimique qui intervient entre le CO_2 et la MEA, celle-ci étant en effet exothermique.

Le programme n'étant pas disponible commercialement, seule une partie des expérimentations sur les fibres PTFE, simulées par TNO, seront présentées. Le système d'équation mis en place considère le liquide circulant à l'intérieur des fibres et le gaz côté calandre.

Le système d'équations de bilan matière résolu est identique à celui du modèle 2D (cf. équations (4.21) à (4.24)). La variation de température est prise en compte par le jeu d'équations du bilan énergétique ci-dessous, pour le cas où le liquide circule à l'intérieur des fibres :

- Côté calandre (phase gaz) : conduction et convection uniquement, étant donné l'absence de réaction chimique

$$K_g \left[\frac{\partial^2 T_g}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} \right] = \rho_g C_p u_{z,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} \quad (4.25)$$

- Dans la membrane, conduction seule

$$K_m \left[\frac{\partial^2 T_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (4.26)$$

- Dans les fibres (phase liquide) : conduction, convection et réaction chimique

$$K_l \left[\frac{\partial^2 T_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_l}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} \right] + \rho_l \sum H_{rCO_2-MEA,l} = \rho_l C_p u_{l,z} \frac{\partial T_l}{\partial z} \quad (4.27)$$

Avec :

- K_g , K_m et K_l : conductivité thermique respectivement du gaz, de la membrane et du liquide ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
- T_g , T_m et T_l : température respectivement du gaz, de la membrane et du liquide (K)
- ρ_g et ρ_l : masse volumique respectivement du gaz et du liquide ($kg.m^{-3}$)
- C_p : capacité thermique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)
- $H_{rCO_2-MEA,l}$: enthalpie de réaction du CO_2 et de la MEA dans la phase liquide ($J.mol^{-1}$)

Les conditions aux limites du modèle sont :

- selon z
 - $z = 0$: $C_{CO_2,l} = 0$; $C_{MEA,l} = C_{MEA,l}^{in}$; $T_g = T_g^{in}$;
 - $z = L$: $C_{CO_2,g} = C_{CO_2,g}^{in}$; $C_{MEA,g} = 0$; $T_l = T_l^{in}$;
- selon r
 - $r = 0$: $\frac{\partial C_{i,goul}}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial T_l}{\partial r} = 0$ condition de symétrie ;
 - $r = r_i$: $C_{CO_2,l} = m E C_{CO_2,m}$; $\frac{\partial C_{MEA,g}}{\partial r} = 0$; $T_l = T_m$
 - $r = r_e$: $C_{CO_2,m} = C_{CO_2,g}$; $C_{MEA,m} = 0$; $T_m = T_g$
 - $r = r_g$: $C_{MEA,g} = 0$; $\frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial T_g}{\partial r} = 0$.

Après ajustement, le coefficient de transfert de matière de la membrane est de $2,58 \cdot 10^{-4} m.s^{-1}$ (cf. figure (4.17)). Cette valeur est significativement inférieure aux valeurs précédemment déterminées.

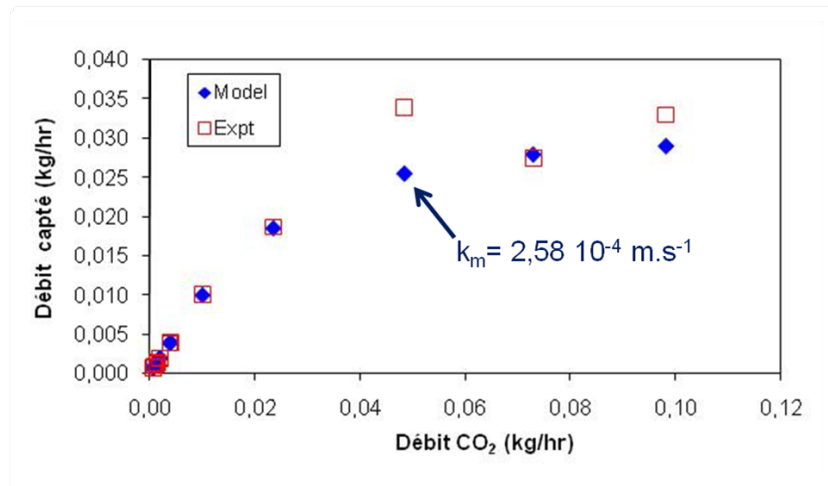


FIGURE 4.17 – Simulation des résultats des fibres PTFE avec le modèle 2D-T, MEA 30%mass., $\varphi = 0,60$

4.2.6 Conclusion

Le tableau (4.1) résume les différentes approches présentées ci-dessus par ordre de complexité croissante. Il rappelle également les principales hypothèses de chacun des modèles ainsi que les coefficients de transfert de matière globaux (cas du modèle du pseudo 1^{er} ordre) ou de la membrane. Deux types de fibres ont été utilisés pour évaluer les différents modèles : un module de fibre microporeuses en PTFE (meilleures fibres dans cette catégorie pour le captage du CO₂) et un module de fibres composites Oxyplus (fibres commerciales).

Excepté le coefficient de transfert de matière dans la membrane estimé avec le modèle 2D-T, toutes les autres approches ont permis d'évaluer des coefficients de transfert dans la membrane d'ordres de grandeur équivalent.

4.3 Comparaison des différentes approches de modélisation et discussion

L'estimation du coefficient de transfert de matière dans la membrane à partir des différentes approches présentées précédemment conduit à deux conclusions principales :

1. l'utilisation d'un seul paramètre ajustable (k_m) par chacun des modèles permet d'obtenir une efficacité de prédiction des performances de captage d'un contacteur membranaire comparable d'une approche à l'autre ;
2. cependant, chacune des approches conduit à l'estimation d'un k_m différent quantitativement pour un même jeu de données. Ainsi, il n'existe pas de valeur unique de k_m propre à un type de membrane et permettant de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux.

Cette seconde partie de l'étude abordera ces deux points dans le cadre d'une discussion critique plus globale.

4.3.1 Ordre de grandeurs des valeurs de k_m obtenues

La figure (4.18) présente différentes valeurs de coefficients de transfert de matière dans la membrane disponible dans la littérature.

Seuls les résultats disponibles pour les fibres microporeuses classiquement utilisées pour le captage du CO₂ (PP, PvDF, PTFE) sont ici représentés. Ainsi, un très grand nombre de valeurs de k_m sont disponibles dans la littérature pour un même matériau. L'estimation du coefficient de transfert de matière dans la membrane semble très dépendant des conditions opératoires dans lesquelles il est déterminé.

Néanmoins, toutes ces valeurs sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} m.s⁻¹, l'ordre de grandeur des différentes valeurs de k_m estimées, récapitulé au tableau (4.1), est en accord avec la littérature.

Tableau 4.1 – Comparaison des différentes approches de modélisation d'un contacteur membranaire

Modèle	Hypothèses	$k_{m,PTFE}$ (m.s^{-1})	$k_{m,Oxyplus}$ (m.s^{-1})
Modèle du pseudo 1 ^{er} ordre	<ul style="list-style-type: none"> – T, P, k_{global}, Q, a et ΔC sont constants – $C_{CO_2,l}$ est infiniment faible – Ecoulement piston côté gaz – Paramètre ajustable : k_{glob} 	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
Modèle 1D	<ul style="list-style-type: none"> – T, k_g et k_l sont constants – $C_{MEA,l}$, ΔC et P sont variables – Prise en compte de la réaction chimique (Ha, E) – Ecoulement piston côté gaz et liquide – Paramètre ajustable : k_m 	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Modèle 1D-2D	<ul style="list-style-type: none"> – T, P, k_g sont constants – $C_{MEA,l}$, ΔC sont variables – Prise en compte de la réaction chimique (Ha, E) – Ecoulement piston côté gaz – Distribution hydrodynamique de la phase liquide – Paramètre ajustable : k_m 	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
Modèle 2D	<ul style="list-style-type: none"> – T, P sont constants – $C_{MEA,l}$, ΔC sont variables – Prise en compte de la réaction chimique (Ha, E) – Distribution hydrodynamique des phases gaz et liquide – Paramètre ajustable : k_m 	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
Modèle 2D-T	<ul style="list-style-type: none"> – P est constant – $C_{MEA,l}$, ΔC et T sont variables – Prise en compte de la réaction chimique (Ha, E) – Distribution hydrodynamique des phases gaz et liquide – Paramètre ajustable : k_m 	$2,58 \cdot 10^{-4}$	Pas de résultats

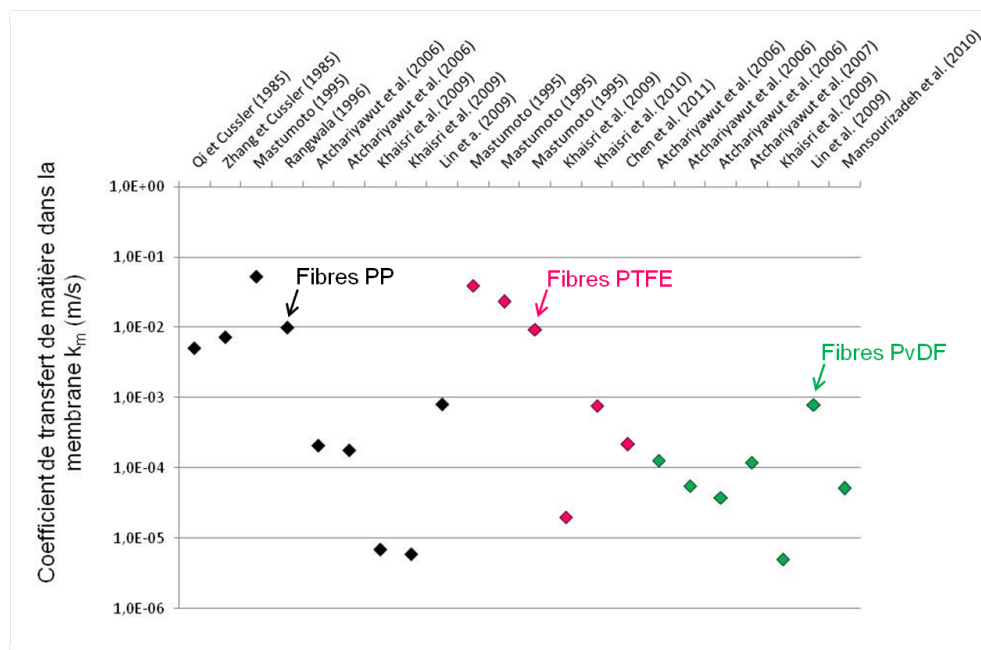


FIGURE 4.18 – Ordre de grandeur des valeurs de k_m disponibles dans la littérature

4.3.2 Efficacité de prédiction des différents modèles

Une analyse systématique de l'écart entre les valeurs expérimentales obtenues précédemment et les valeurs prédites est effectuée pour chacune des approches présentées ci-dessus. Cette analyse critique a pour objectif de jauger de manière quantitative l'efficacité de prédiction des différentes approches testées (cf. figure (4.19)).

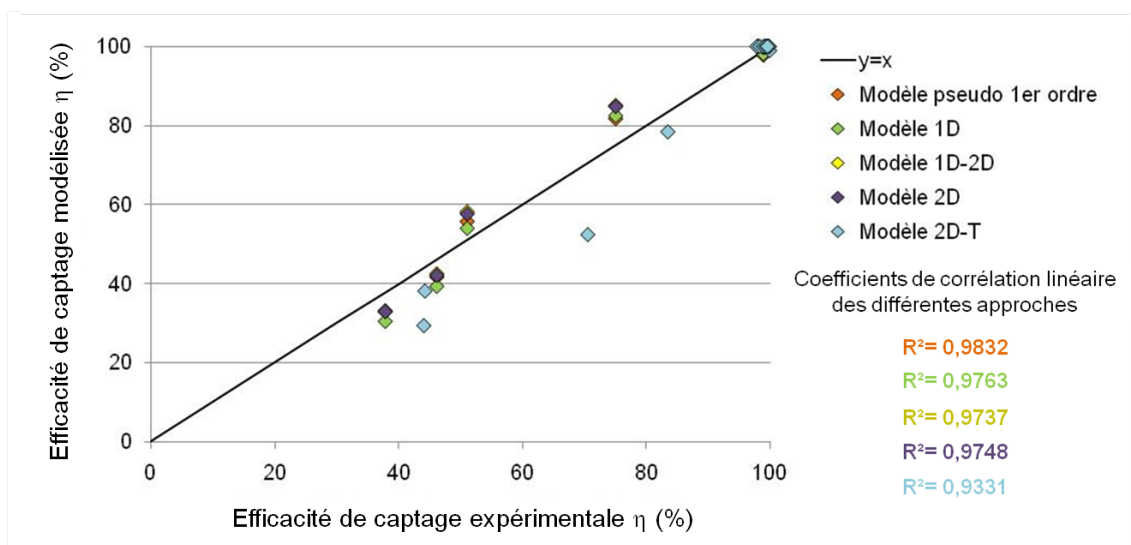


FIGURE 4.19 – Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats modélisés, MEA 30%mass., $u_l = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$

La figure (4.19) met clairement en évidence qu'aucun modèle, sur la base des données expérimentales utilisées, ne permet une efficacité de prédiction supérieure aux autres.

Cette observation conduit à conclure qu'une description plus rigoureuse des phénomènes (dispersion hydrodynamique, gradients de force motrice, caractère non isotherme du procédé) ne présente pas d'intérêt. Cependant, cette conclusion doit être nuancée : les conditions opératoires, ayant conduit à l'obtention des résultats expérimentaux utilisés pour valider les différentes approches, sont très différentes des conditions régnant dans une unité industrielle de captage de CO₂.

L'ensemble des résultats simulés et leur comparaison avec les résultats expérimentaux sont présentés à l'Annexe G.

4.3.3 Méthodologies d'estimation du coefficient de transfert de la membrane (k_m)

Deux méthodes sont disponibles pour estimer le coefficient de transfert de matière dans la membrane :

- une méthode expérimentale ;
- une méthode prédictive.

4.3.3.1 Méthode expérimentale

La méthode dite de « Wilson Plot » est très régulièrement utilisée dans la littérature (Rangwala, 1996 ; Atchariyawut et al., 2006 et 2007 ; Khaisri et al., 2009 ; Mansourizadeh et al., 2010) pour estimer le coefficient de transfert de matière dans la membrane à partir des résultats expérimentaux. Cette méthode considère l'hypothèse qu'au moins une des résistances au transfert du procédé est négligeable. Dans le cas de l'absorption du CO₂ par une solution aqueuse d'alcanolamine à travers un contacteur membranaire, la résistance au transfert de la phase gaz est négligeable devant les résistances au transfert de la phase liquide et de la membrane : la méthode de « Wilson Plot » peut être utilisée.

Cette méthode consiste à tracer la courbe $\left(\frac{1}{k_{glob}}\right)$ en fonction de la vitesse liquide $(u_l^{-\gamma})$, où γ est un coefficient empirique permettant d'obtenir le meilleur alignement possible des points expérimentaux sur une droite. Le coefficient de transfert de matière dans la membrane est obtenu au croisement de la droite avec l'axe des ordonnées à une vitesse liquide nulle.

Le coefficient de transfert de matière global est estimé à partir des résultats expérimentaux par :

$$k_{glob} = \frac{Q_l (C_{CO_2,l}^{out} - C_{CO_2,l}^{in})}{S_{ech} \Delta C_{ml,l}} \quad (4.28)$$

$$\Delta C_{ml,l} = \frac{\left(m C_{CO_2,g}^{in} - C_{CO_2,l}^{out}\right) - \left(m C_{CO_2,g}^{out} - C_{CO_2,l}^{in}\right)}{\ln \left(\frac{m C_{CO_2,g}^{in} - C_{CO_2,l}^{out}}{m C_{CO_2,g}^{out} - C_{CO_2,l}^{in}}\right)} \quad (4.29)$$

Avec :

- m : coefficient de partage du CO₂ entre la phase gaz et la phase liquide (-)
- $C_{ml,l}$: moyenne logarithmique de la concentration en CO₂ dans le module (mol.m⁻³)

Comparaison avec les résultats expérimentaux Le coefficient de transfert de matière des fibres PTFE est déterminé à partir des résultats obtenus. Les figures (4.20) et (4.21) présentent deux coefficients de transfert de matière dans la membrane très différents : $k_m = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_g = 0,04 \text{ m.s}^{-1}$ et $k_m = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour $u_g = 0,07 \text{ m.s}^{-1}$. Cette observation confirme la question de la prédiction du coefficient de transfert de matière dans la membrane alors même qu'une méthode expérimentale ne permet pas d'obtenir deux coefficients similaires pour deux vitesses de gaz différentes. Rappelons que la résistance au transfert de matière dans la phase gaz est négligeable devant les résistances de la membrane et de la phase liquide et ne devrait pas influencer de manière significative le coefficient de transfert de matière dans la membrane.

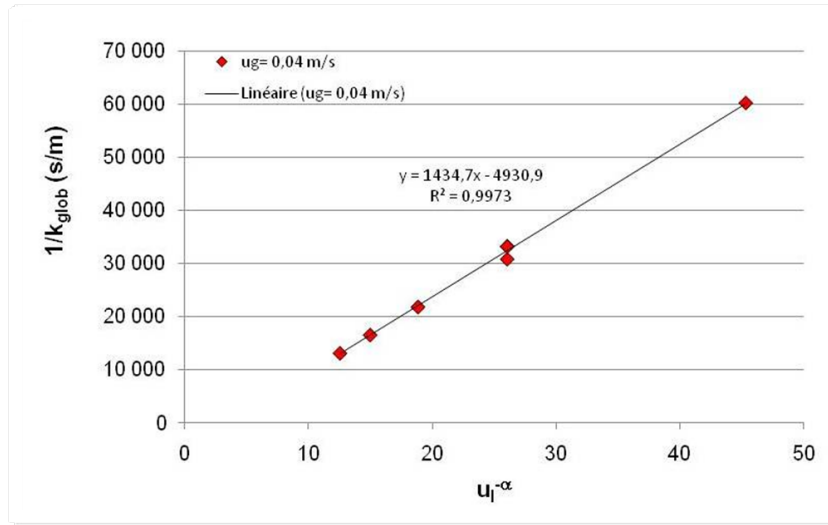


FIGURE 4.20 – Estimation de k_m par la méthode de « Wilson Plot » pour $u_g = 0,04 \text{ m.s}^{-1}$, Module PTFE, MEA 30%mass., CO_2 15%vol., $\varphi = 0,13$

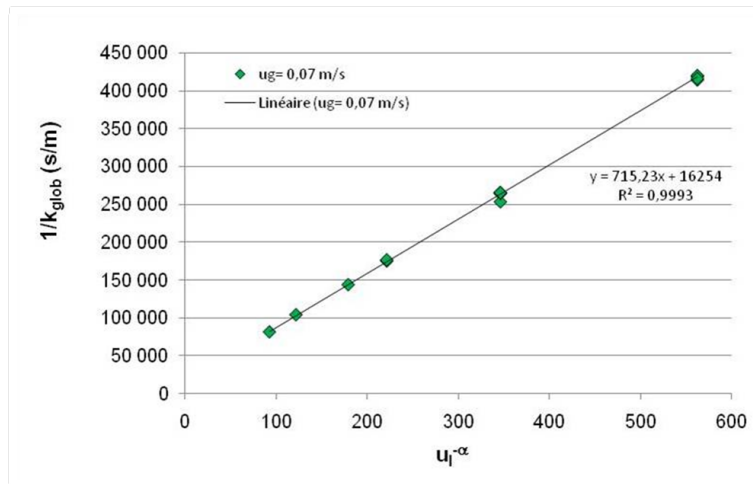


FIGURE 4.21 – Estimation de k_m par la méthode de « Wilson Plot » pour $u_l = 0,07 \text{ m.s}^{-1}$, Module PTFE, MEA 30%mass., CO_2 15%vol., $\varphi = 0,13$

Ces deux coefficients de transferts de matière dans la membrane sont maintenant utilisés dans les différentes approches présentées précédemment pour évaluer le potentiel de prédiction dans différentes conditions opératoires (cf. figures (4.22) et (4.23)).

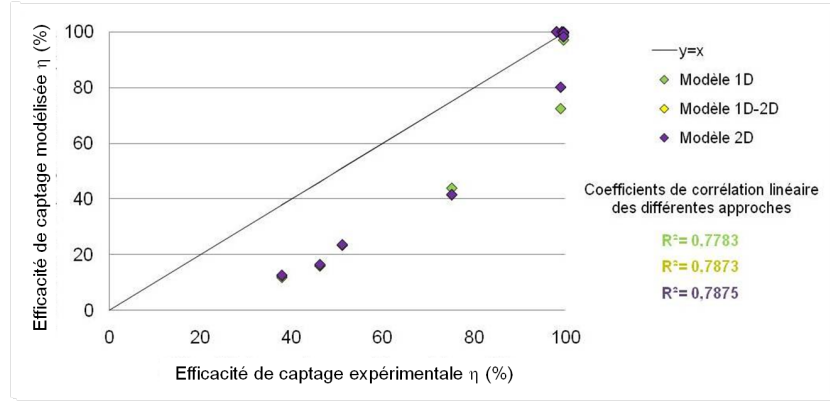


FIGURE 4.22 – Evaluation du potentiel de prédiction des différentes approches pour $k_m = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$

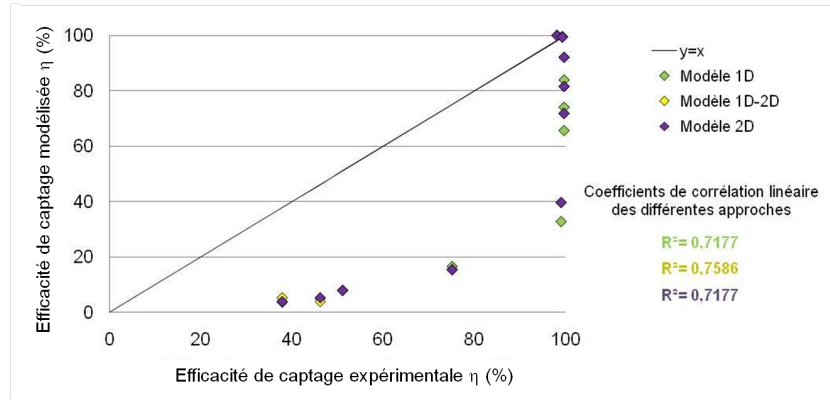


FIGURE 4.23 – Evaluation du potentiel de prédiction des différentes approches pour $k_m = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$

Les figures (4.22) et (4.23) mettent clairement en évidence que les coefficients de transfert de matière dans la membrane déterminés par la méthode « Wilson Plot » ne peuvent pas être utilisés pour prédire les performances du contacteurs avec les différents modèles présentés.

4.3.3.2 Méthode prédictive

L'expression générale du coefficient de transfert de matière dans une membrane poreuse, défini par l'équation (1.21) : $\frac{1}{k_m} = \frac{(1-\beta)\tau\delta}{D_g\epsilon} + \frac{\beta\tau\delta}{mED_l\epsilon}$, permet de comprendre la grande difficulté d'accéder à une valeur précise de k_m .

Cette difficulté est directement liée à la connaissance imprécise de certains paramètres :

- le diamètre de pores ;
- le coefficient de diffusion de l'espèce capturée dans le matériau ;
- la tortuosité ;
- la fraction de pores mouillés.

Le premier paramètre important est le rayon des pores. Seul le rayon moyen des pores est considéré dans la détermination du coefficient de diffusion de Knudsen. Cependant, tous les pores n'ont pas les mêmes caractéristiques géométriques (diamètre, longueur) induisant une diffusion de l'espèce absorbée différente d'un pore à l'autre. Cette distribution de taille n'est pas prise en compte dans l'expression ci-dessus. Or l'intégration d'une fonction de distribution des diamètres de pores dans le calcul du coefficient de transfert de matière dans la membrane modifie fortement la valeur de k_m obtenue (Phattaranawik et al., 2003). La figure (4.24) présente cette distribution de taille de pore selon une fonction de distribution lognormale (Phattaranawik et al., 2003) pour trois diamètres moyens de pores ($0,1 \cdot 10^{-6}$, $0,2 \cdot 10^{-6}$ et $0,5 \cdot 10^{-6}$ m), elle est définie par :

$$f_i = \exp \left[-\frac{1}{SD_{log}^2} \left(\ln \left(\frac{d_{pore}}{d_{pore,moy}} \right)^2 \right) \right] \quad (4.30)$$

Si l'on considère un diamètre moyen de $0,5 \mu\text{m}$, la courbe fait apparaître une quantité non négligeable de pores supérieurs à $1,0 \cdot 10^{-6}$ voire $1,5 \cdot 10^{-6}$ m soit deux à trois fois plus grands. Ainsi, certains pores ou domaines de pores vont fonctionner en régime Knudsen, d'autres en régime intermédiaire (difficile à décrire) et les plus gros en régime moléculaire. En supposant un libre parcours moyen du CO_2 , λ , de $55 \cdot 10^{-9}$ m dans un gaz à 295,15 K (Phattaranawik et al., 2003) alors le régime de diffusion du gaz dans les pores de la membranes serait :

- $d_{pore} \leq \lambda = 55 \cdot 10^{-9}$ m : régime de diffusion de Knudsen ;
- $55 \cdot 10^{-9}$ m $\leq d_{pore} \leq 5,5 \cdot 10^{-6}$ m : régime de diffusion intermédiaire ;
- $d_{pore} \geq 100\lambda = 5,5 \cdot 10^{-6}$ m : régime de diffusion moléculaire.

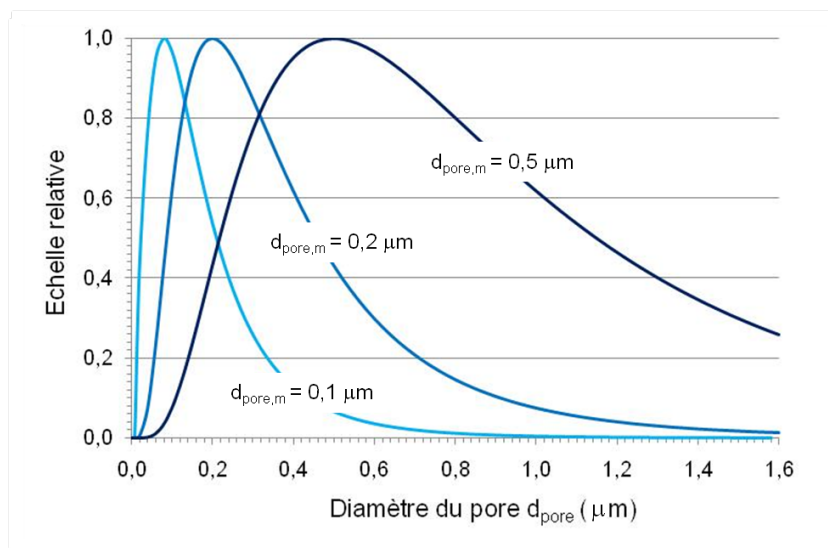


FIGURE 4.24 – Distribution de taille des pores de la membrane, $SD_{log} = 1 \mu\text{m}$

Dans le cas de fibres types PTFE ou PP, pour lesquelles le diamètre moyen des pores est de $1,0 \cdot 10^{-6}$ m, le régime de diffusion du CO_2 dans une membrane microporeuse non mouillée est un régime intermédiaire entre la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen. Le coefficient de transfert de matière dans la membrane est donc très difficile à déterminer. Plus généralement, une prise en compte rigoureuse de l'ensemble de ces phénomènes est quasiment impossible et reste encore un défi de la modélisation du transfert en milieu poreux (Steckelmacher, 1986 ; Malek et Coppens, 2003).

La tortuosité est très généralement une inconnue du système, elle est parfois fournie par le fabricant du module et peut prendre une valeur comprise entre 1 et 10.

Enfin, le dernier paramètre est la fraction de pores mouillés. Les effets de mouillage, même partiel, ont une répercussion de premier ordre même pour un taux de mouillage très limité (cf. figure (4.25)). Une comparaison est menée pour différent gaz (NH_3 , SO_2 , CO_2 , ...) avec les hypothèses suivantes :

- coefficient de diffusion de l'espèce dans un gaz : $D_g = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- coefficient de diffusion de l'espèce dans un liquide : $D_l = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- paramètre géométrique des fibres considérées : $\frac{\epsilon}{\delta \tau} = 10^{-4}$

Ainsi, une petite fraction de pores mouillés (inférieure à 5%) induit une diminution de 10^{-1} à $10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ du coefficient de transfert de matière dans la membrane dans le cas du système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ($E=1$).

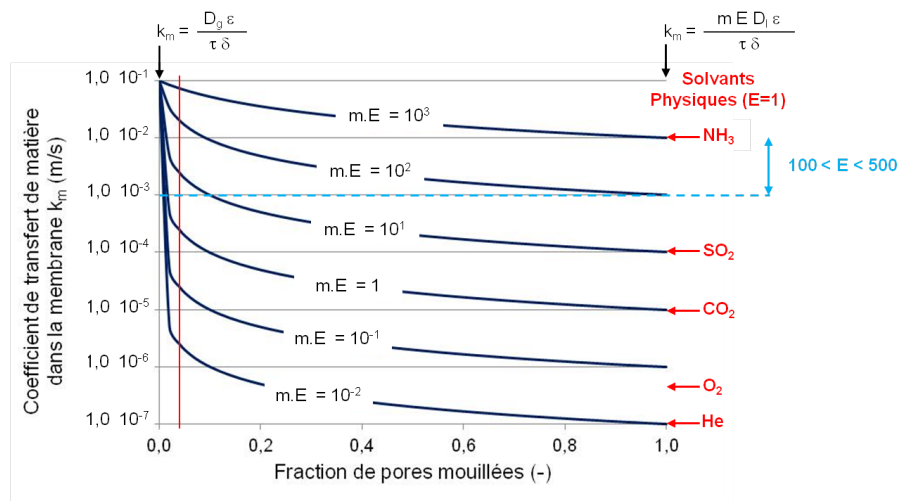


FIGURE 4.25 – Effet du taux de mouillage et de la réaction chimique au sein des pores sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane

Cependant, l'effet de la fraction de pores mouillés sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane est dépendant du gaz absorbé et de la solubilité de ce dernier dans la phase liquide (ici l'eau). Ainsi, grâce à la grande solubilité de NH_3 dans l'eau, le coefficient de transfert de matière dans la membrane ne diminue que d'un facteur 10 pour une membrane complètement mouillée. Cette diminution est d'un facteur 1000 pour le SO_2 et 10000 pour le CO_2 dans l'eau.

Enfin, dans le cas d'une solution aqueuse de MEA, le facteur d'accélération lié à la réaction chimique permet de limiter à un facteur 100, au lieu de 10000, la diminution du coefficient de transfert de matière dans une membrane totalement mouillée en limitant la résistance côté liquide.

La réalisation d'une analyse d'incertitude sur la valeur du coefficient de transfert de matière dans la membrane au regard des différents points abordés ci-dessus permet de conclure que la possibilité d'aboutir à une prédiction de ce coefficient semble illusoire.

La considération même d'un coefficient de transfert de matière constant dans la membrane et propre à une membrane donnée est sujet à interrogations. En effet, étant donné la sensibilité du paramètre k_m au phénomène de mouillage (cf. figure (4.25)), même limité, une modification des conditions opératoires induisant une variation de la différence de pression transmembranaire pourrait avoir pour effet une variation du coefficient de transfert de matière de la membrane (cf. figure (4.26)). En postulant un caractère réversible du mouillage partiel (qui reste à vérifier expérimentalement . . .), ce raisonnement conduit à proposer comme hypothèse une valeur de k_m spécifique au matériau utilisé et aux conditions opératoires appliquées (nature du solvant, profils de pression).

La figure (4.26) présente l'influence de la pression transmembranaire sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane. Pour chaque jeu de conditions opératoires appliquée au module PTFE ($\varphi = 0,60$), présentées au Chapitre 2, une valeur de k_m est déterminée à l'aide du modèle 1D. Cette valeur est obtenue par ajustement des résultats simulés avec les résultats expérimentaux.

La figure présente un nuage de valeurs de k_m obtenus pour chaque jeu de conditions opératoires en fonction de la différence de pression entre la phase gaz et la phase liquide. Il apparaît que pour une même valeur de ΔP , plusieurs valeurs de k_m sont estimées. Cette observation permet de renforcer l'hypothèse qu'il n'existe pas une valeur de coefficient de transfert de matière propre au matériau mais une valeur pour chaque jeu de conditions opératoires.

4.4 Conclusion

Si l'ajustement des résultats simulés sur les résultats expérimentaux permet une bonne représentation des performances du contacteur membranaire, différentes valeurs du coefficient de transfert de matière dans la membrane sont nécessaires à la représentation de l'ensemble des résultats. Cette observation s'est confirmée sur l'ensemble des modèles évalués et sur l'estimation du k_m par une méthode expérimentale, le « Wilson Plot ».

Par conséquent, l'amélioration du caractère prédictif des modèles de contacteur membranaire, qui repose en ultime analyse sur la connaissance précise de la valeur du coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m), elle-même apparemment sujette à modification en fonction des conditions opératoires, reste un défi. Ainsi, la modélisation des performances d'un contacteur membranaire, y compris pour les approches les plus élaborées, semble donc nécessiter un paramètre de transport effectif (k_m) dont le lien avec les propriétés intrinsèques du matériau membranaire n'est toujours pas quantitativement établi.

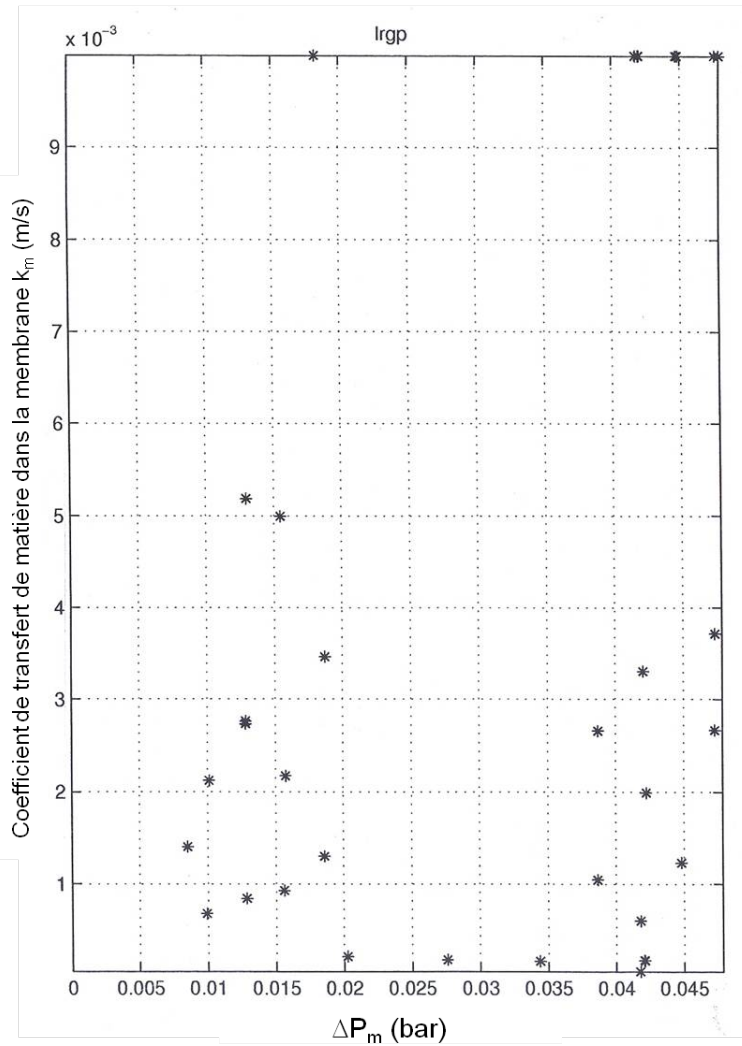


FIGURE 4.26 – *Effet de la pression transmembranaire sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane ajustée pour chaque jeu de conditions opératoires, Module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass.*

De ce point de vue, l'utilisation de membranes composites à peau dense, dont la résistance aux effets de mouillage a été clairement démontré au Chapitre 3, offre probablement des perspectives intéressantes. En effet, une variabilité moindre de la valeur effective du coefficient de transfert de matière dans la membrane devrait en théorie découler de cette absence de mouillage.

Chapitre 5

Evaluation des contacteurs membranaires pour le captage du CO₂ dans un contexte industriel

5.1 Introduction

L'utilisation de contacteurs membranaires en lieu et place de l'unité d'absorption gaz-liquide pour le captage du CO₂ a pour objectif premier l'intensification du transfert de matière. Cette intensification est due à l'aire interfaciale, élevée et constante, développée par le module : de 2 à 10 fois supérieure à celle d'une colonne à garnissage.

Les résultats expérimentaux, présentés au Chapitre 3, ont été obtenus pour des conditions de fonctionnement assez éloignées des conditions industrielles : phase liquide pure (solvant) en entrée et faiblement convertie en sortie, dispersion hydrodynamique des phases limitée. L'ensemble de ces données a permis d'évaluer les performances de prédictions des différents modèles disponibles dans la littérature (cf. Chapitre 4).

L'objectif de cette dernière partie est donc d'évaluer, par la modélisation, le potentiel d'intensification en essayant de prendre en compte au mieux les spécificités industrielles (phase liquide chargée en entrée et fortement convertie à la sortie du module).

5.2 Evaluation du potentiel d'intensification : Approche simplifiée

5.2.1 Définition du facteur d'intensification

Le paramètre clé de la comparaison des performances de captage entre contacteurs membranaires et colonnes d'absorption est le facteur d'intensification.

Celui-ci est classiquement obtenu à partir du coefficient K (s⁻¹) caractérisant l'inverse du temps de transfert du procédé. Ce coefficient K résulte du produit du coefficient de transfert de matière global et de l'aire interfaciale gaz-liquide de chacun des procédés.

La méthode classique de détermination du coefficient de transfert de matière global est :

$$J_{CO_2} = k_{glob} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,l}) \quad (5.1)$$

Avec :

- J_{CO_2} : flux de CO_2 transféré ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- k_{glob} : coefficient de transfert de matière global (m.s^{-1})
- $C_{CO_2,g}$ et $C_{CO_2,l}$: concentration en CO_2 respectivement dans le gaz et dans le liquide (mol.m^{-3})

En considérant l'hypothèse d'un écoulement piston de la phase gaz dans le module et d'un large excès de MEA dans la phase liquide, l'équation précédente devient (Svendsen et Favre, JMS-111071) :

$$J_{CO_2} = k_{glob} \Delta C_{ml,g} \quad (5.2)$$

Avec $\Delta C_{ml,g}$, la différence de concentration moyenne logarithmique en CO_2 dans la phase gaz entre l'entrée et la sortie.

Ainsi, le facteur d'intensification est défini par :

$$I = \frac{K_{membrane}}{K_{colonne}} = \frac{k_{glob,membrane} a_{g,membrane}}{k_{glob,colonne} a_{colonne}} \quad (5.3)$$

Avec :

- I : facteur d'intensification (-)
- $K_{membrane}$ et $K_{colonne}$: coefficient K (s^{-1})
- $k_{glob,membrane}$ et $k_{glob,colonne}$: coefficient de transfert de matière global respectivement du contacteur membranaire et de la colonne d'absorption (m.s^{-1})
- $a_{g,membrane}$ et $a_{colonne}$: aire interfaciale respectivement du module membranaire et de la colonne d'absorption ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)

Une seconde méthode, équivalente à la première présentée ci-dessus mais plus générale, consiste à évaluer le facteur d'intensification par comparaison des capacités volumiques de chacun des procédés. Le facteur d'intensification s'exprime alors :

$$I = \frac{Cv_{CO_2,membrane}}{Cv_{CO_2,colonne}} \quad (5.4)$$

Avec $Cv_{CO_2,membrane}$ et $Cv_{CO_2,colonne}$ la capacité volumique d'absorption du CO_2 respectivement du contacteur membranaire et de la colonne d'absorption ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$).

Le tableau (5.1) présente les caractéristiques retenues comme référence pour la colonne d'absorption. Ces caractéristiques correspondent à des valeurs traditionnellement présentées dans la littérature pour le captage du CO_2 en post-combustion (Tobiesen et al., 2007).

Tableau 5.1 – Caractéristique de la colonne d'absorption de référence

Aire interfaciale a ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	500
Coefficient de transfert de matière global k_{glob} (m.s^{-1})	$2 \cdot 10^{-3}$
Coefficient K (s^{-1})	≈ 1
Capacité volumique Cv ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	≈ 1

5.2.2 Estimation du facteur d'intensification à partir des résultats expérimentaux obtenus

Le tableau (5.2) présente le facteur d'intensification estimé à partir des résultats obtenus sur deux des contacteurs membranaires utilisés : un module de fibres microporeuses PTFE et un module de fibres composites Oxyplus. Les résultats utilisés pour le calcul ont été obtenus lors d'expériences courtes (environ 30 minutes). Le facteur d'intensification estimé pour une capacité de 0,60 des fibres Oxyplus est une extrapolation des résultats obtenus sur le module $\varphi = 0,18$.

Cependant, l'étude comparative de la stabilité des performances d'absorption, menée pendant plusieurs semaines de contact continu entre le liquide et la membrane (cf. paragraphe (3.4)), a clairement mis en évidence une diminution des performances de captage des fibres microporeuses du fait du mouillage graduel des pores des fibres. Ce phénomène n'intervenant pas dans le cas des fibres composites, leurs performances sont restées stables. Cette diminution des performances des fibres microporeuses est représentée par une diminution de l'efficacité de captage et du flux de CO_2 transféré. Le tableau (5.3) présente l'impact de cette diminution des performances de captage sur le facteur d'intensification du procédé.

Ainsi, la diminution du flux de CO_2 transféré induit logiquement une diminution du facteur d'intensification. Cette baisse est peu visible sur le facteur d'intensification des fibres PTFE puisque celui-ci est déjà quasiment inexistant, en revanche le facteur d'intensification des fibres PP est divisé par 2 tout comme le flux de CO_2 transféré (cf. Chapitre 3, figure (3.18)).

Le facteur d'intensification des fibres composites est constant, conformément aux attentes, et plus élevé que celui des fibres PP. Les fibres composites représentent donc bien un procédé prometteur quand à l'utilisation des modules membranaires dans le captage en post-combustion du CO_2 .

Tableau 5.2 – Facteurs d'intensification des fibres PTFE et Oxyplus pour des temps de contact courts

Modules	PTFE	Oxyplus	Oxyplus
Efficacité de captage η (%)	≥ 90	≥ 90	≥ 90
Vitesse de passage gaz u_g (m.s^{-1})	0,05	2,9	-
Vitesse de passage liquide u_l (m.s^{-1})	0,05	0,01	-
Taux de remplissage du module φ (-)	0,60	0,18	0,60
Aire interfaciale du module a ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	1331	1889	6296
Aire interfaciale la phase gaz ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	6502	20000	20000
Coefficient de transfert de matière global k_{glob} (m.s^{-1})	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Coefficient K (s^{-1})	1,31	31	31
Capacité volumique Cv ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	1,46	1,13	3,77
Facteur d'intensification I (-)	1,31	1,13	3,77

Tableau 5.3 – Evolution du facteur d'intensification

	Oxyphan	PTFE	Oxyplus	PP-Téflon AF
Taux de remplissage du module φ (-)	0,05	0,13	0,05	0,05
Aire interfaciale a pour $\varphi = 0,60$ ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	4650	1360	6320	6280
Flux de CO_2 transféré J_{CO_2} à t_0 ($\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Capacité volumique du procédé C_{CO_2} à t_0 ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	4,0	1,2	4,6	4,7
Facteur d'intensification I à t_0 (-)	4,0	1,2	4,6	4,7
Flux de CO_2 transféré J_{CO_2} à $t = 1200$ heures ($\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Capacité volumique du procédé C à $t = 1200$ heures ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	2,0	1,1	4,6	4,7
Facteur d'intensification I à $t = 1200$ heures (-)	2,0	1,1	4,6	4,7

5.2.3 Limites de cette approche

Toutefois, les facteurs d'intensification calculés à partir de résultats expérimentaux obtenus à l'échelle du laboratoire sont à prendre avec précaution. En effet, les résultats sont obtenus avec une solution aqueuse de MEA pure en entrée du module et faiblement convertie en sortie. Par ailleurs, les expériences sont également réalisées dans des conditions d'écoulement supposées idéales (absence de dispersion hydrodynamique dans le module).

Ainsi deux problèmes se posent :

1. Quel est l'effet de la prise en compte des conditions réelles de fonctionnement d'un contacteur (taux de charge de la phase liquide élevée en sortie du module et phase liquide non pure en entrée) sur le facteur d'intensification ?
2. Quelle est l'influence des effets de dispersion hydrodynamique des modules, intervenant plus particulièrement à l'échelle industrielle, sur le facteur d'intensification du procédé ? Ces questions commencent à être considérées notamment dans le cadre du projet CESAR où des expériences sur un module de taille laboratoire et industrielle ont été réalisés par le LRGP et IFPEnergie Nouvelles. La modélisation des résultats des deux échelles par TNO a fait l'objet d'une communication au congrès CCS (Londres, Mai 2011) et d'un article actuellement en préparation.

5.3 Approches de modélisation et impact sur l'évaluation du potentiel d'intensification

L'utilisation d'un coefficient de transfert de matière global, k_{glob} , constant pour l'estimation du facteur d'intensification suppose la considération de certaines hypothèses : la présence d'un des réactifs (généralement l'amine) en très large excès permettant de considérer une concentration constante de celui-ci dans le module et une force motrice constante ; un coefficient K constant. Ce modèle simple prédit donc un profil d'exponentiel décroissant de la concentration en CO_2 selon la composante axiale.

Ce profil de concentration est également obtenu avec les modèles 1D et 2D dans le cas d'une solution de MEA pure en entrée et faiblement convertie en sortie (cf. figure (5.1)). Ces conditions sont généralement appliquées à l'échelle laboratoire.

Cependant, avec les modèles 1D et 2D, des profils très différents d'une décroissance exponentielle sont obtenus dès lors que le taux de charge est élevé en sortie liquide du module (cf. figure (5.2)). Cette observation permet de confirmer la variation du coefficient de transfert de matière global selon la composante axiale.

Cette variation permet ainsi de conclure que l'utilisation du modèle du pseudo 1^{er} ordre pour l'estimation du facteur d'intensification est à proscrire dès lors que l'absorption n'est pas réalisée dans des conditions de laboratoire (phase liquide pure en entrée et faible conversion en sortie). Dans ces conditions, le facteur d'intensification doit être estimé à partir de l'équation (5.4) en utilisant les modèles basés sur un calcul local du coefficient de transfert de matière.

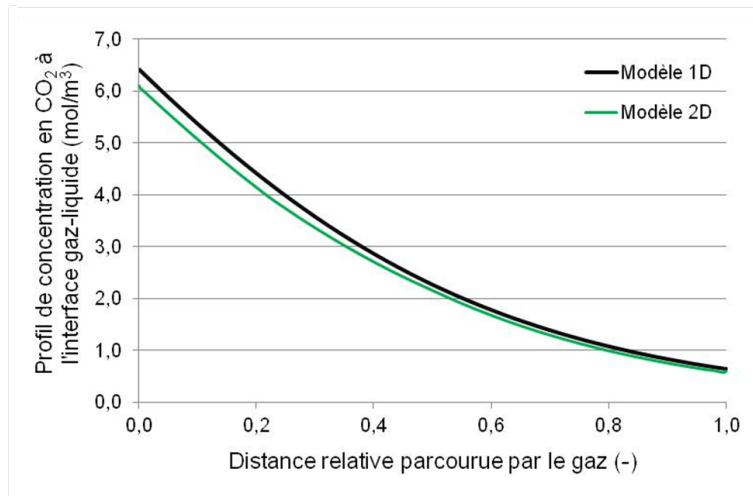


FIGURE 5.1 – Profil de concentration selon la position axiale, échelle laboratoire, $\alpha^{in} = 0,000$, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 15%mass. en entrée du module

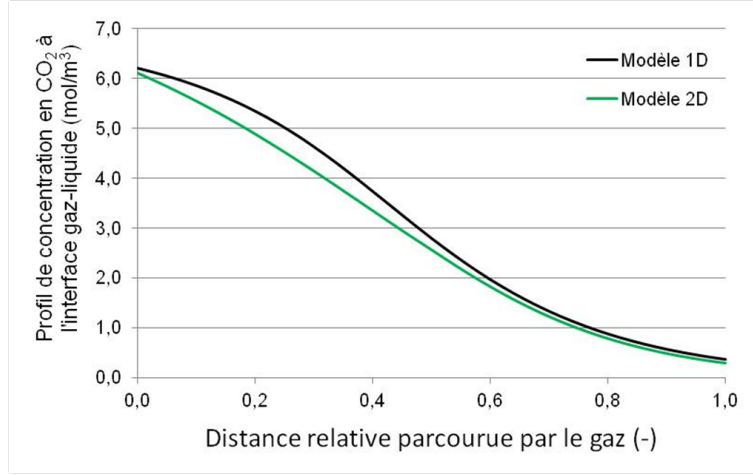


FIGURE 5.2 – Profil de concentration selon la position axiale, échelle industrielle, $\alpha^{in} = 0,242$ et $\alpha^{out} = 0,485$, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, CO_2 15%mass. en entrée du module

5.3.1 Analyse de sensibilité du modèle 1D

Afin d'évaluer l'effet des paramètres les plus influents des modèles, une étude paramétrique est menée. Deux paramètres jouent un rôle particulièrement important :

- le coefficient de partage thermodynamique du CO_2 entre la phase gaz et la phase liquide (m) traduisant l'influence du solvant ;
- le coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m) ; traduisant l'influence du matériau membranaire.

De nombreuses corrélations sont disponibles dans la littérature pour déterminer la valeur du coefficient de partage du CO_2 entre la phase gaz et une solution aqueuse de MEA à 30%mass. (cf. Chapitre 1). Ces corrélations conduisent à des valeurs de coefficients de partage comprises entre 0,5 et 2 pour les mêmes conditions opératoires.

La figure (5.3) présente l'influence de la valeur du coefficient de partage (m) sur l'efficacité de captage pour un jeu de paramètres donné. Les résultats mettent en évidence qu'une multiplication par un facteur 4 du coefficient de partage induit une augmentation de 20 points de l'efficacité de captage.

La figure (5.4) présente l'effet prépondérant du coefficient de transfert de matière dans la membrane sur l'efficacité de captage. De manière schématique, trois domaines peuvent être distingués :

- pour une très faible valeur de k_m ($\leq 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$), la principale résistance au transfert de matière est localisée dans la membrane ;
- pour une valeur élevée de k_m ($\geq 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$), la résistance sera principalement localisée dans la phase liquide ;
- pour une valeur intermédiaire ($10^{-4} \leq k_m \leq 10^{-2}$), la variation est la plus significative et résulte des résistances dues à l'action de la membrane et de la phase liquide.

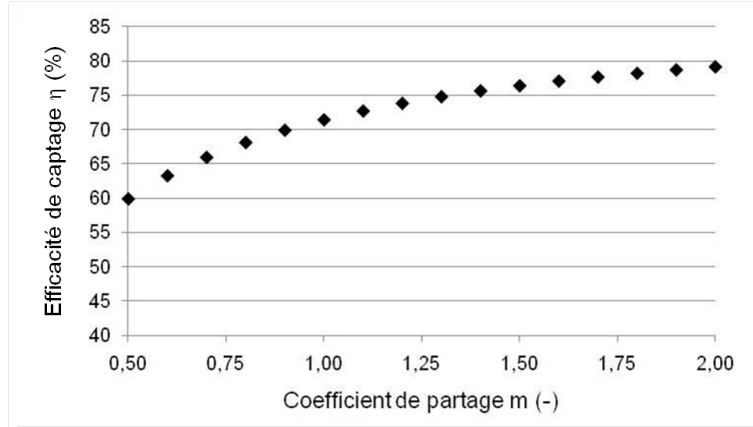


FIGURE 5.3 – Effet du coefficient de partage sur l'efficacité de captage avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$

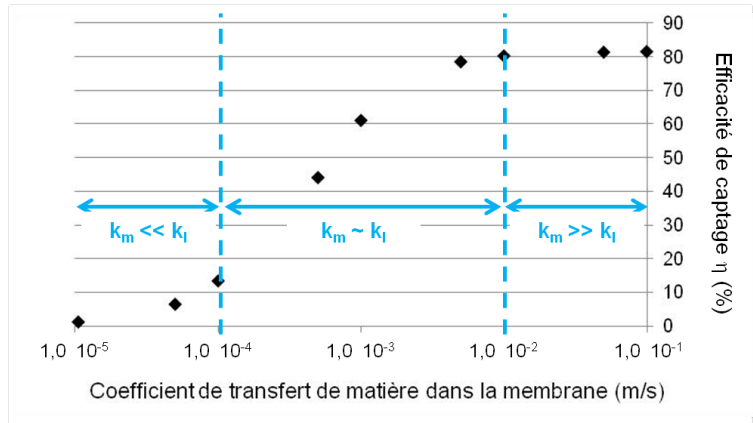


FIGURE 5.4 – Effet du coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m) sur l'efficacité de captage avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, CO_2 15%vol., $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$, MEA 30%mass., $u_l = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$

Il est important de noter que la plupart des valeurs de k_m rapportées se situent dans la zone intermédiaire. Ce cas de figure correspond à la situation de sensibilité paramétrique maximale. Une connaissance précise de la valeur de k_m est donc essentielle pour assurer une prédiction correcte des performances.

Afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur le facteur d'intensification, trois cas de figures sont considérés :

1. un cas typique des conditions employées en laboratoire : $\alpha^{in} = 0,000$ et $\alpha^{out} = 0,100$; phase liquide pure en entrée et faiblement convertie ;
2. un cas « mixte » : $\alpha^{in} = 0,000$ et $\alpha^{out} = 0,485$; phase liquide pure en entrée et fortement convertie ;
3. un cas « industriel » : $\alpha^{in} = 0,242$ et $\alpha^{out} = 0,485$; phase liquide chargée en entrée et fortement convertie.

Par ailleurs, tous les résultats simulés considèrent un fonctionnement avec une membrane non mouillée, une fraction volumique de 15% de CO₂ dans le gaz entrant, une fraction massique de MEA totale de 30% et une efficacité de captage de 90%.

Deux géométries de fibres sont également considérées, celle des fibres PTFE et celle des fibres PP (cf. Chapitre 2, tableau (2.1)), mais le même taux de remplissage est considéré pour les modules ($\varphi = 0,60$). La géométrie des fibres PP est proche de celles des fibres composites, les résultats simulés peuvent donc également s'appliquer à ce type de fibres. Deux configurations sont comparées :

- liquide circulant côté lumen et Gaz côté calandre (cf. figure (5.5)) ;
- liquide circulant côté calandre et Gaz côté lumen (cf. figure (5.6)).

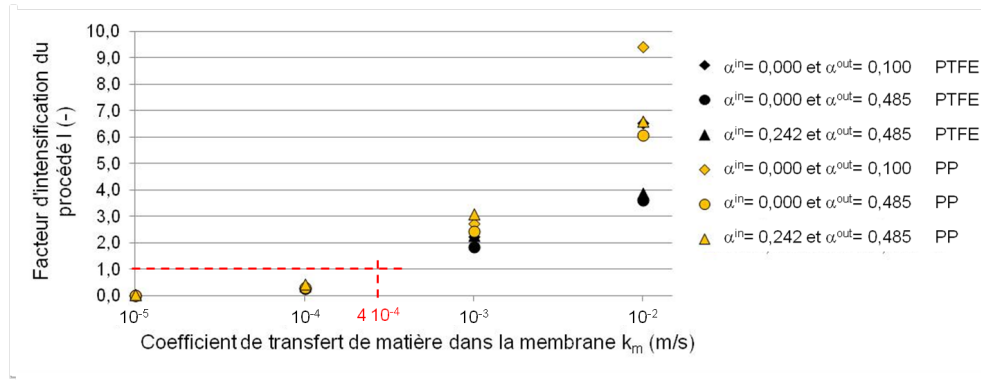


FIGURE 5.5 – Effet du coefficient de transfert de matière sur le facteur d'intensification, liquide côté lumen, modèle 1D, MEA 30%mass., CO₂ 15%vol.

Conformément aux attentes, l'augmentation du coefficient de transfert de matière dans la membrane induit une augmentation spectaculaire du facteur d'intensification. Selon la configuration d'écoulement et la géométrie des fibres, des facteurs d'intensification allant jusqu'à 9,4 sont estimés. Par ailleurs, le facteur d'intensification estimé est toujours légèrement plus important pour un faible taux de charge de la phase liquide. Il est un peu plus faible pour un taux de charge élevée de la phase liquide en entrée et en sortie. Cette légère diminution du facteur d'intensification avec l'augmentation du taux de charge de la phase liquide s'explique par un temps de transfert plus long lié à l'augmentation de la résistance côté liquide et à une diminution du facteur d'accélération qui induit une diminution de la force motrice. Cette observation est plus visible pour $k_m = 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ puisque dans ce cas c'est la résistance côté liquide qui limite le transfert de matière.

Enfin, le captage du CO₂ à travers un contacteur membranaire n'est bien évidemment intéressant que si le facteur d'intensification développé par le procédé est supérieur à 1. Ainsi, lorsque le liquide circule côté lumen le coefficient de transfert dans la membrane doit être strictement supérieur à $4 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

Les coefficients de transfert de matière déterminés au Chapitre 4 à partir des différentes approches sont de l'ordre de 10^{-3} m.s^{-1} permettant ainsi d'estimer des facteurs d'intensification compris entre 1,0 et 6,0. Ces données sont cohérentes avec les études rapportées dans la littérature sur ce domaine (Svendsen et Favre, JMS-111071). Cependant, il est important de souligner que pour des valeurs de k_m faibles, un facteur d'intensification inférieur à 1 est obtenu. Ainsi, selon la géométrie des fibres et la configuration d'écoulement, l'utilisation de contacteurs membranaires pour le captage du CO_2 n'apparaît pas systématiquement comme un procédé intéressant permettant d'intensifier le transfert de matière. Dans le cas où le liquide circule côté lumen, le coefficient de transfert de matière dans la membrane minimum est de $3 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour un facteur d'intensification de 1.

Alors que les auteurs travaillent majoritairement avec une configuration d'écoulement où le liquide est à l'intérieur des fibres, les figures (5.5) et (5.6) mettent clairement en évidence qu'un écoulement de la phase liquide côté calandre permet l'obtention d'un facteur d'intensification plus important. Cette observation n'est pas rapportée dans la littérature. De plus, cette configuration d'écoulement est imposée dans le cas de l'utilisation de fibres composites.

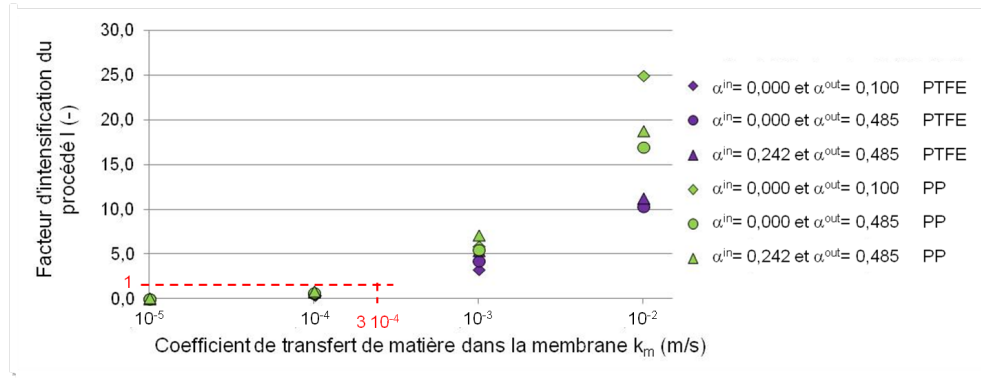


FIGURE 5.6 – Effet du coefficient de transfert de matière sur le facteur d'intensification, liquide côté calandre, modèle 1D, MEA 30%mass., CO_2 15%vol.

5.4 Conclusion

La détermination du facteur d'intensification, paramètre clé du procédé, à partir d'un modèle basé sur un coefficient de transfert de matière global constant, n'est possible que dans des conditions de laboratoire : phase liquide pure en entrée et faiblement convertie en sortie. Dans tous les autres cas, il faut calculer la capacité volumique du procédé à l'aide d'un modèle estimant les coefficients de transfert de matière locaux et comparer cette valeur à celle obtenue pour une colonne d'absorption.

Les résultats expérimentaux présentés au Chapitre 3 ont permis de calculer un facteur d'intensification « idéal ». Par ailleurs, les résultats obtenus sur l'étude de stabilité des performances ont montré une décroissance du facteur d'intensification avec la diminution des performances liée au mouillage graduel des pores. Au final, l'utilisation de contacteurs membranaires pour le captage du CO_2 semble pouvoir conduire à une diminution significative de la taille des installations, pouvant atteindre un facteur 4 à la condition de disposer d'un coefficient de transfert dans la membrane (k_m) de l'ordre de 10^{-3} m.s^{-1} et de faire circuler le liquide à l'extérieur des fibres.

L'étude de sensibilité menée sur le modèle 1D a permis de mettre en évidence l'influence prédominante de deux paramètres sur les performances de captage des contacteurs membranaires : le coefficient de partage thermodynamique et le coefficient de transfert de matière dans la membrane. Plus ces coefficients sont élevés, plus les performances de captage sont élevées.

Le dernier point abordé dans ce chapitre présente l'influence du coefficient de transfert de matière dans la membrane sur le facteur d'intensification permettant de montrer que le taux de charge de la phase liquide en entrée et en sortie du module n'a guère d'importance sur ce paramètre si k_m est inférieure à 10^{-3} m.s^{-1} . Seules la configuration d'écoulement et la géométrie des fibres semblent avoir un effet significatif sur ce paramètre clé.

Pour conclure, la figure (5.7) présente les facteurs d'intensification minimal et maximal envisageable à partir des coefficients de transfert de matière dans la membrane déterminés au chapitre 4.

Ainsi, les valeurs de k_m estimées au chapitre précédent permettent d'estimer un facteur d'intensification compris en 0,5 et 8,5 selon la géométrie d'écoulement et le type de fibre retenu. Par ailleurs, les valeurs présentées dans la littérature (cf.figure (4.18)) comprises entre $5,0 \cdot 10^{-6}$ et $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ conduisent à un facteur d'intensification compris entre 0,01 et 32.

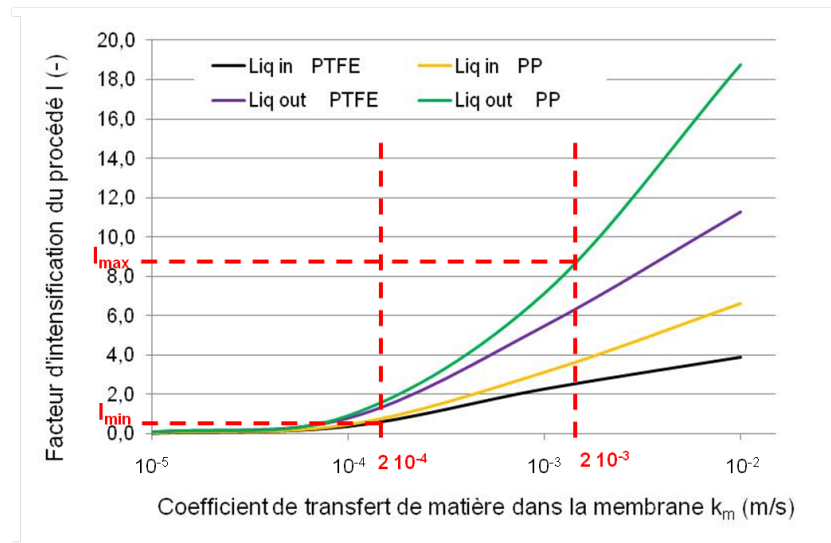


FIGURE 5.7 – Détermination des facteurs d'intensification prédits par le modèle 1D, MEA 30%mass., $\alpha^{in} = 0,242$ et $\alpha^{out} = 0,485$

Conclusion Générale et Perspectives

L'augmentation de la quantité de gaz à effet serre dans l'atmosphère induit une augmentation de la température moyenne globale de la planète. Cette augmentation de la température induit un dérèglement climatique entraînant une hausse des catastrophes naturelles (inondations, sécheresses, ...). Ainsi, les principaux pays émetteurs de gaz à effet de serre se sont mis d'accord pour réduire leur émissions afin de limiter la hausse des températures.

Compte tenu de la demande énergétique croissante, du mix énergétique mis en place et des objectifs fixés (protocole de Kyoto, Sommet européen, engagement national), le meilleur moyen de réduire les émissions est de capter ces gaz lors de leur production afin de les stocker. L'objectif ultime étant de relacher ces gaz dans l'atmosphère à une période où leur production sera faible.

Si l'on exclut l'eau, le principal gaz à effet de serre est le CO_2 , il représente près de 80% des émissions. Or, le CO_2 est un produit final issu principalement de la combustion, méthode utilisée pour produire de l'énergie dans les centrales thermiques ou lors du raffinage du pétrole.

Cette thèse avait pour objectif l'étude d'un de ces procédés de captage : l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse d'alcanolamine à travers un contacteur membranaire. Le contacteur membranaire assure une barrière physique entre les deux phases (gaz et liquide) permettant ainsi de s'affranchir des problèmes d'engorgement, de formation de mousse, d'entraînement ou de pleurage. Associé à ces avantages, l'utilisation d'une membrane permet également d'intensifier le transfert de matière grâce à une aire interfaciale développée beaucoup plus importante : là où une colonne d'absorption développe une aire interfaciale comprise entre 250 et 500 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, un contacteur membranaire peut, quant à lui, développer une aire interfaciale comprise entre 1000 et 5000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

Les fibres creuses microporeuses hydrophobes sont généralement utilisées, leurs pores sont remplis de gaz afin de permettre un transfert de matière important. Néanmoins, de nombreuses études référencées ont montré qu'un temps de contact suffisamment long entre la membrane et la phase liquide entraîne un mouillage graduel et continu des pores. Ce mouillage induit une diminution des performances du procédé et la nécessité de remplacer le contacteur membranaire.

Il est possible de réduire voire d'éliminer ce problème par l'utilisation de fibres asymétriques ou denses. Mais, ces fibres présentent des coefficients de transfert de matière beaucoup plus faible que ceux des fibres microporeuses.

Les fibres composites présentent des avantages par rapport aux fibres asymétriques et aux fibres denses : la possibilité du choix de la peau dense qui recouvre le support poreux et sa très faible épaisseur. Le choix du polymère est basé sur sa grande perméabilité au CO_2 et son inertie vis-à-vis de la phase liquide, tandis que l'épaisseur de cette peau doit être la plus faible possible afin de limiter au maximum la résistance de la membrane au transfert de matière.

Confrontation des résultats avec les objectifs fixés

Dans un premier temps, des expériences ont été menées sur des fibres microporeuses et sur des fibres composites. L'objectif de cette partie de l'étude est de mettre en évidence l'influence de la nature des matériaux, des paramètres géométriques et opératoires sur les propriétés de transfert de matière et sur la stabilité des performances des contacteurs membranaires.

La première étape a permis d'évaluer les performances de captage des deux types de contacteurs en fonction de la variation des paramètres opératoires (composition, vitesses de passage) et des paramètres géométriques (compacité et nature des matériaux). Les résultats obtenus ont permis de démontrer que les performances de captage des fibres composites étaient équivalentes à celles obtenues avec des fibres microporeuses. L'influence des paramètres opératoires sur les performances de captage est en adéquation avec les résultats présentés dans la littérature. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de passage gaz et de la fraction volumique de CO_2 induisent une diminution de l'efficacité de captage due à la diminution du temps de contact. Tandis que l'augmentation de la vitesse gaz et/ou liquide induit une augmentation du flux de CO_2 transféré due à la diminution du temps de transfert dans le module. Ces observations ont montré que le paramètre expérimental clé du dimensionnement d'une unité est : **l'efficacité de captage**.

Plusieurs voies d'intensification ont ensuite été explorées ; elles ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'augmenter la fraction d'alcanolamine dans la phase liquide si la température reste constante. Des essais avec un mélange d'alcanolamine ont également été réalisés et permettent d'obtenir des performances de captage équivalentes à celles obtenues avec une phase liquide à 30%mass. de MEA.

Deux configurations d'écoulement ont été étudiées. Les résultats obtenus sur les fibres PTFE (liquide côté lumen) ont présenté de bonnes performances de captage pour une compacité des fibres allant jusqu'à 0,60. Tandis que les résultats obtenus sur les fibres composites (liquide côté calandre) ont montré de bonnes performances jusqu'à une compacité des fibres 0,40. Cependant, au delà de cette compacité des effets de dispersion hydrodynamique du gaz induisent vraisemblablement une diminution des performances de captage.

La dernière étape, qui s'avère également la plus importante puisqu'elle permet de conclure sur l'intérêt des fibres composites, est une étude comparative de la stabilité des performances sur une longue période d'utilisation. Les résultats obtenus ont démontré que les fibres composites sont une bonne alternative aux problèmes de mouillage rencontrés par les fibres microporeuses. Les résultats expérimentaux sont ensuite utilisés pour déterminer le facteur d'intensification du procédé : si celui-ci est limité dans le cas des fibres PTFE, les fibres composites induisent un facteur d'intensification supérieur à 4. Ainsi, l'utilisation de fibres composites pour le captage du CO_2 par une solution aqueuse d'amine présente des résultats très encourageants.

Modélisation des performances de captage

La deuxième partie de la thèse concerne la mise en équation du procédé, selon différentes approches disponibles dans la littérature. Une comparaison par niveau de complexité croissant de ces approches est réalisé afin de déterminer le ou les modèles permettant l'estimation la plus précise des performances d'un contacteur. Un seul paramètre ajustable est utilisé pour comparer chaque approche : **le coefficient de transfert de matière dans la membrane**.

Dans chacun des modèles, les résultats simulés sont ajustés aux résultats expérimentaux et le coefficient de transfert de matière dans la membrane est ainsi estimé. Toutes les approches mènent à l'évaluation de coefficients de transfert de matière d'ordre de grandeur similaires, appartenant à la même gamme que ceux présentés dans la littérature (compris entre 10^{-2} et 10^{-5} m.s^{-1}), mais quantitativement différents. Excepté le modèle 2D-T qui prend en compte la variation de température dans le contacteur et pour lequel le coefficient de transfert de matière dans la membrane est 10 fois plus faible que ceux des autres modèles.

Par ailleurs, toutes les approches (excepté le modèle 2D-T) ont montré une variation du coefficient de transfert de matière dans la membrane avec la variation des conditions opératoires (composition des phase, vitesses de passage,...) et des conditions géométriques (compacité,...). Ainsi, il semble qu'il n'existe pas une valeur de k_m propre à un module ou à un matériau mais une valeur de k_m propre à un jeu de paramètres opératoires et géométriques. Cette conclusion, qui reste à valider par des travaux expérimentaux, tranche avec l'analyse qui est classiquement proposée dans la littérature, selon laquelle une valeur unique de k_m s'appliquerait à une membrane donnée.

La diminution spectaculaire du coefficient de transfert de matière dans la membrane avec l'augmentation de pores mouillés renforce cette hypothèse puisque le mouillage est grandement influencé par les conditions opératoires du procédé (pression transmembranaire). Tout comme l'estimation du coefficient de transfert de matière dans la membrane à partir de méthodes expérimentales (Wilson Plot).

Néanmoins, la détermination de k_m repose sur un nombre de paramètres estimés et non connus précisément (taille des pores et distribution, coefficient de diffusion, tortuosité,...). Ainsi, la détermination de ces paramètres reste un enjeu de la modélisation du transfert de matière en milieu poreux et l'obtention d'un modèle prédictif des performances de captage d'un module membranaire ne faisant appel à aucun paramètre ajustable semble pour l'instant illusoire.

Enfin, le facteur d'intensification, paramètre clé de l'intérêt industriel du procédé, est évalué. Selon la géométrie d'écoulement, les conditions opératoires et le type de fibres choisies, l'utilisation d'un procédé d'absorption par contacteur membranaire ne semble pas toujours intéressant. A partir des valeurs de k_m estimées par les différentes approches, le facteur d'intensification est compris entre 0,5 et 8,5.

Au final, sur la base des essais réalisés, l'utilisation de contacteurs à membranes pour le captage du CO_2 semble pouvoir conduire à une diminution significative de la taille des installations, pouvant atteindre un facteur 4 à la condition de disposer d'un coefficient de transfert dans la membrane (k_m) de l'ordre de 10^{-3} m.s^{-1} et de faire circuler le solvant à l'extérieur des fibres.

Perspectives

Si dans le cas d'un mélange simple CO_2/N_2 , les performances de captage d'un procédé par contacteur membranaire sont très encourageantes, de nombreuses perspectives peuvent être dégagées des travaux entrepris dans le cadre de ce projet.

Tout d'abord sur le plan de l'application principale visée (capture du CO_2 en post-combustion par absorption dans une solution aqueuse de MEA), plusieurs points restent à aborder pour évaluer rigoureusement le potentiel des contacteurs à membranes dans un contexte industriel. En effet, d'autres composés tels que l'oxygène, les SO_x et les NO_x réagissent avec la MEA pour former des produits de dégradation dans la phase liquide. Ces réactions ne sont pas réversibles dans les conditions appliquées pour régénérer les carbamates formés entre le CO_2 et la MEA. Compte tenu de la cinétique de réaction plus lente entre la MEA et ces composés qu'entre la MEA et le CO_2 , l'utilisation d'une membrane qui assure une barrière physique permet-elle de limiter la formation de ces produits de dégradation ? Ces composés et les composés de dégradation peuvent-ils réagir avec le matériau qui constitue la membrane ?

Par ailleurs, les fumées sont rarement un mélange de gaz sec, or l'eau comme l'ont montré les résultats présentés induit une diminution des performances de captage du procédé du fait d'un mouillage graduel des pores de la membrane. Si ce problème n'est pas rencontré dans le cas des fibres composites, la présence d'eau dans la phase gaz peut-elle induire une diminution des performances du procédé utilisant ce type de fibres ? L'humidité de la phase gaz va-t-elle accentuer la diminution des performances du procédé ?

Enfin, le dernier paramètre est la quantité de poussières et la taille des particules dans les fumées. Peut-elle colmater voir casser les fibres ou le dépoussiérage assuré suffit-il ? Quelle est la configuration la plus adaptée : circulation du gaz à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres ?

Le concept du contacteur à peau dense, dont les performances en termes de capacité de transfert et de résistance aux effets de mouillage ont été démontrées, peut potentiellement également s'appliquer à d'autres systèmes moyennant des adaptations ou évolutions. A cet effet, il serait très intéressant d'évaluer les performances en présence de solvants chimiques autres que la MEA (acides aminés, carbonates, pipérazine...). Sur un plan plus prospectif, les possibilités d'application pour des solvants physiques, rendues jusqu'à présent impossibles avec les membranes microporeuses en raison de la trop faible tension interfaciale des liquides, pourraient être étudiées. De même, les possibilités de réalisation d'une opération de régénération d'un solvant d'absorption ou de dégazage d'un liquide par contacteur membranaire à peau dense sont pour le moment inexplorées ; la plus large plage de conditions opératoires offerte par les membranes composites (résistance à la différence de pression en particulier) pourrait être d'un très grand intérêt pour ce type de situation comparativement aux membranes microporeuses classiques.

Enfin de nombreuses questions scientifiques restent à traiter pour aboutir à une méthodologie de conception et d'extrapolation rigoureuse des contacteurs à membranes à peau dense. Les phénomènes de transferts couplés matière-chaleur, dont le rôle dans les unités d'absorption de CO_2 n'a pas été clairement établi (chaleur d'absorption évaporation et/ou condensation d'eau), restent à formaliser et à quantifier. L'incidence des phénomènes de dispersion hydrodynamique, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des fibres, est également rarement mentionnée et nécessiterait un travail dédié.

Ces considérations sont au cœur des enjeux d'extrapolation d'échelle du procédé. Les unités de taille très modeste étudiées à l'échelle du laboratoire ne sont effectivement pas adaptées à la plupart des applications industrielles et la méthodologie de conception optimale de contacteurs de taille pilote ou industrielle reste à développer.

D'un point de vue modélisation, l'utilisation de fibres composites permet grâce à la détermination aisée de la perméabilité de la peau aux différents gaz de prédire les performances de captage d'un procédé d'absorption du CO_2 à travers un contacteur membranaire. Cependant, pour des matériaux poreux, l'obtention d'un modèle prédictif ne faisant pas appel à un paramètre ajustable semble pour le moment illusoire avec les connaissances actuelles du transport de matière en milieu poreux.

Une meilleure prise en compte des phénomènes intervenants est nécessaire à la mise en place d'un modèle prédictif suffisamment précis des performances de captage.

Références bibliographiques

Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F., 2007a, *CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine*, Int. J. Greenh. Gas Con., vol.1, p.37-46.

Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F., 2007b, *CO₂ capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine*, Int. J. Greenh. Gas Con., vol.1, p.135-142.

Al-Marzouqi M., El-Naas M., Marzouk M., Abdullatif N., 2008a, *Modeling of chemical absorption of CO₂ in membrane contactors*, Sep. & Pur. Technol., vol.62, p.499-506.

Al-Marzouqi M., El-Naas M., Marzouk M., Abdullatif N., Al-Zarooni M., Faiz R., 2008a, *Modeling of CO₂ absorption in membrane contactors*, Sep. & Pur. Technol., vol.59, p.286-293.

Alves V.D., Coelhos I.M., 2004, *Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process*, J. Membr. Sci., vol.228, p.159-167.

Amann J.M., 2007, *Etude de Procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques*, Thèse Mines-ParisTech (ENSMF).

Atchariyawut S., Feng C., Wang R., Jiraratananon R., Liang D.T., 2006, *Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PvDF hollow fibers*, J. Membr. Sci., vol.285, p.272-281.

Atchariyawut S., Feng C., Wang R., Jiraratananon R., Liang D.T., 2007, *Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process*, J. Membr. Sci., vol.285, p.272-281.

Augsten D.M. et Rochelle G.T., 1991, *Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous MDEA and CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.30, p.543-555.

Barbe A.M., Hogan P.A., Johnson R.A., 2000, *Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes*, J. Membr. Sci., vol.172, p.149-156.

Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., 1984, *A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions*, Chem. Eng. Sci., vol.39, p.207-225.

Bonnin J., 1983, *Ecoulement des fluides dans les tuyauteries*, Techniques de l'ingénieur, Réf.A738.

Bottino A., Capannelli G., Comite A., Di Felice R., Firpo R., 2008, *CO₂ removal from a gas stream by membrane contactor*, Sep. & Pur. Technol., vol.59, p.85-90.

Boucif N., Favre E., Roizard D., 2008, *CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions : A numerical analysis*, Chem. Eng. Res., vol.63, p.5375-5385.

Cadours R., 1998, *Absorption-Désorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'amines*, Thèse Mines-ParisTech (ENSMP).

Camper D., Scovazzo P., Koval C., Noble R., 2004, *Gas solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.43, p.3049-3054.

Chabanon E., Bouallou C., Remigy J.C., Lasseuguette E., Medina Y., Favre E., Nguyen P.T., Roizard D., 2011a, *Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption*, Energy Procedia, vol.4, p.1769-1776.

Chabanon E., Favre E., Roizard D., 2011b, *Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture : A comparative study of wetting resistance on long time scales*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.50, p.8237-8244.

Cheng S., Meisen A., Chakma A., 1996, *Predict amine solution properties accurately*, Hydrocarbon Processing, p.81-82.

CSST : Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail, Service du répertoire toxicologique : <http://www.reptox.csst.qc.ca>.

Danckwerts P.V., 1970, *Gas and Liquid Reaction*, Edition McGraw-Hill, New-York, p.132.

Descamps C., 2004, *Etude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazeification du charbon intégrée à un cycle combiné*, Thèse Mines-ParisTech (ENSMP).

deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., 2006, *Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption*, J. Membr. Sci., vol.277, n°1-2, p.99-107.

Dindore V.Y., Brilman D.W.M., et Versteeg G.F., 2005, *Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor*, Chem. Eng. Sci., vol.60, p.467-479.

Faiz R., Al-Marzouqi M., 2009, *Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactor*, J. Membr. Sci., vol.342, p.269-278.

Faiz R., El-Naas M.H., Al-Marzouqi M., 2011, *Significance of gas velocity change during the transport of CO₂ through hollow fiber membrane contactors*, Chem. Eng. J., vol.168, p.593-603.

Favre E., Svendsen H.F., 2011, *Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes : critical comparative performances needed!*, J. Membr. Sci., JMS-111071.

Feron P.H.M., Jansen A.E., 2002, *CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids : performances and prospects*, Sep. Pur. Technol., vol.27, p.231-293.

Gabelman A., Hwang S.T., 1999, *Hollow fiber membrane contactors*, J. Membr. Sci., vol.159, p.61-106.

Gong Y., Wang Z., Wang S.C., 2006, *Experiments and simulation of CO₂ removal by mixed amines in hollow fiber membrane module*, Chem. Eng. Process., vol.45, p.652-660.

Happel J., 1959, *Viscous flow relative to arrays of cylinders*, AIChE J., vol.5, p.174-177.

Hanioka S., Maruyama T., Sotani T., 2008, *CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane*, J. Membr. Sci., vol.314, p.1-4.

Hikita H., Asai S., Katsu Y., Ikuno S., 1979, *Absorption of carbon dioxide into aqueous alkanolamine monoethanolamine solutions*, AIChE J., vol.5, p.793-800.

Ho W.S., Sirkar K.K., 1992, *Membrane Handbook*, Kluwer Academic Publisher, p.885-912.

Hoff K.A., 2003, *Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in a membrane contactor*, Thèse de Norwegian University of Science and Technology (NTNU).

Hoff K.A., Juliussen O., Falk-Pedersen O., Svendsen H.F., 2004, *Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamines solutions using a membrane contactor*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.43, p.4908-4921.

Kallas T., Chabanon E., Germain G., Bouallou C., 2009, *Experimental study of CO₂ absorption in a hollow fiber membrane contactor*, Chem. Eng. Trans., vol.18, p.267-272.

Karoor S., Sirkar K.K., 1993, *Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.32, p.674-684.

Keshavarz P., Fathikalajahi J., Ayatollahi S., 2008, *Mathematical modeling of the simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a hollow fiber membrane contactor*, Sep.& Pur. Technol., vol.63, p.145-155.

Khaisri S., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Jiraratananon R., 2009, *Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor*, Sep. & Pur. Technol., vol.65, p.290-297.

Khaisri S., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Jiraratananon R., 2010, *A mathematical model for gas absorption membrane contactors that studies the effect of partially wetted membranes*, J. Membr. Sci., vol.347, p.228-239.

Kim C.J., Savage D.W., 1987, *Kinetics of carbon dioxide reaction with diethylaminoethanol in aqueous solutions*, Norwegian University of Science and Technology, department of Chemical Engineering.

Kim Y.S., Yang S.M., 2000, *Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents*, Sep. & Pur. Technol., vol.21, p.101-109.

Ko J.J., Li M.H., 2000, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into solution of n-methyldiethanolamine + water*, Chem. Eng. Sci., vol.55, p.4139-4147.

Kosaraju P., Kovvali A.S., Korikov A., Sirkar K.K., 2005, *Hollow fiber membrane contactor based CO₂ absorption-stripping using novel solvents and membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.44, p.1250-1258.

Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F. and Van Swaaij W.P.M., 1993, *Micro-porous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contactors. Part I : Physical mass transfer processes*, J. Membr. Sci., vol.78, p.197-216.

Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F. and Van Swaaij W.P.M., 1993, *Micro-porous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contactors. Part II : Mass transfer with chemical reaction*, J. Membr. Sci., vol.78, p.217-238.

Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Feron P.H.M, Versteeg G.F., 2002, *New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas stream using membrane contactor*, Chem. Eng. Sci., vol.57, p.1639-1651.

Li J-L, Chen B-H., 2005, *Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors*, Sep. Pur. Technol., vol.41, p.109-122.

Li K., Kong J., Tan X., 2000, *Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal*, Chem. Eng. Sci., vol.55, p.5579-5588.

Liao C.H, Li M.H., 2002, *Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine*, Chem. Eng. Sci., vol.57, p.4569-4582.

Lin S.H., Hsieh C.F., Li M.H., Tung K.L., 2009, *Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PvDF and PP membrane contactor*, Desalination, vol.249, p.647-653.

Liu L.Y., Li L.J., Ding Z.W., Ma R., Yang Z., 2005, *Mass transfer enhancement in coiled hollow fiber membrane contactors*, Sep. Pur. Technol., vol.41, p.109-122.

Lu J.G., Wang L.J., Sun X.Y., Li J.S., Liu X.D., 2005, *Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.44, p.9230-9238.

Lu J.-G., Zheng Y.-F., Cheng M.-D., Wang L.-J., 2007, *Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions*, J. Membr. Sci., vol.289, p.138-149.

Lv Y., Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquist E., 2010, *Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors*, J. Membr. Sci., vol.362, p.444-452.

Malek A., Li K., Teo W.K., 1997, *Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.36, p.784-793.

Malek K., Coppens M.O., 2003, *Knudsen self- and fickian diffusion in rough nanoporous media*, J. Chem. Phys., vol.119, p.2801-2811.

Ma'mum S., Svendsen H.F., 2009, *Solubility of N₂O in aqueous monoethanolamine and 2-(2-Aminoethyl-amino)ethanol solutions from 298 to 343 K*, Energy Procedia., vol.1, p.837-843.

Mansourizadeh A., Ismail A.F., Matsuura T., 2010, *Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PvDF hollow fiber membrane contactor*, J. Membr. Sci., vol.353, p.192-200.

Matsumoto S., Kitamura H., Kamata T., Ishibashi M., Ota H., Akustu N., 1995, *Effect of membrane properties of microporous hollow-fiber gas-liquid contactor on CO₂ removal from thermal power plant flue gas*, J. Chem. Eng., vol.28, p.125-128.

Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellaropoulos G.P., 2003, *Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process*, Fuel, vol.82, p.2153-2159.

Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., 2005, *Piegeage et stockage du dioxyde de carbone - Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique*, Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat, OMM et PNUE.

Mulder M., 1996, *Basic principles of Membrane technology* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Nguyen P.T., 2010, *Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en post combustion*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL).

Nguyen P.T., Lasseuguette E., Medina-Gonzalez Y., Remigy J.C., Roizard D., Favre E., 2011, *A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture*, J. Membr. Sci., vol.377, p.261-272.

Nishikawa N., Ishibashi M., Ohta H., Akutsu N., Matsumoto H., Kamata T., Kitamura H., 1995, *CO₂ removal by hollow-fiber gas-liquid contactor*, Energy Convers. Mgmt., vol.36, p.415-418.

Paul S., Ghoshal A.K., Mandal B., 2007, *Removal of CO₂ by single and blended aqueous alkanolamine solvents in hollow-fiber membrane contactor : modelling and simulation*, Ind. Eng. Chem. Res., vol.46, p.2576-2588.

Paul S., Ghoshal A.K., Mandal B., 2008, *Theoretical studies on separation of CO₂ by single and blended aqueous alkanolamine solvents in flat sheet membrane contactor (FSMC)*, Chem. Eng. J., vol.144, p.352-360.

Phattaranawik J., Jiraratananon R., Fane A.G., 2003, *Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation*, J. Membr. Sci., vol.215, p.75-85.

Pinsent B.R.W., Pearson L., Roughton F.W.J., 1956, *The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions*, Transactions of the Faraday Society, vol.52, p.1512-1520.

Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., 2000, *The properties of gases and liquids*, 5^{eme} édition, McGraw Hill, New York.

Qi Z., Cussler E.L., 1985a, *Microporous hollow fibers for gas absorption : I. Mass transfer in the liquid*, J. Membr. Sci., vol.23, p.321-332.

Qi Z., Cussler E.L., 1985b, *Microporous hollow fibers for gas absorption : II. Mass transfer across the membrane*, J. Membr. Sci., vol.23, p.333-345.

Rangwala H.A., 1996, *Absorption of carbon dioxide into aqueous solution using hollow fiber membrane contactor*, J. Membr. Sci., vol.112, p.229-240.

Remigy J.C., Desclaux S., 2007, *Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Présentation des membranes et modules*, Techniques de l'ingénieur.

Rode S., Nguyen P.T., Roizard D., Bounaceur R., Castel C., Favre E., 2011, : *Evaluating the intensification potential of membrane contactors for gas absorption in a chemical solvent : a generic 1D methodology and its application to CO₂ absorption in MEA*, J. Membr. Sci., JMS-11722R1.

Sanchez L.M.G., Meindersma G.W., de Haan A.B., 2007, *Solvent properties of functionalized Ionic Liquids for CO₂ absorption*, Chem. Eng. Res., vol. 85, p. 31-39.

Shirazian S., Moghadassi A., Moradi S., 2009, *Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions*, Sim. Mod. Practice and Theory, vol.17, p.705-715.

Snijder E.D., te Riele M.J.M., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M., 1993, *Diffusion coefficient of several aqueous alkanolamine solutions*, J. Chem. Eng. Data, vol.38, p.475-480.

Steckelmacher W., 1986, *Knudsen flow 75 years on : the current state of the art for flow of rarefied gases in tubes and systems*, Rep. prog. Phys., vol.49, p.1083-1107.

Tobiesen F.A., Svendsen H.F., Juliussen O., 2007, *Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture*, AIChE J., vol.53, n°4, p.846-865.

Tomcej R., Otto F., 1989, *Absorption of CO₂ and N₂O into aqueous solutions of methyl-diethanolamine*, J. AIChE , vol. 35, p.861-864.

Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M, 1988, *Solubility and Diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions*, J. Chem. Eng. data, vol.33, p.29-34.

Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M, 1996, *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. I. Primary and secondary amines*, Chem. Eng. Sci., vol.43, p.573-587.

Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M, 1996, *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. II. Tertiary amines*, Chem. Eng. Sci., vol.43, p.587-591.

Vidal J., 2003, *Modélisation d'une colonne d'absorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'alcanolamines*, Thèse Mines-ParisTech (ENSMP).

Vinel D.J., 1997, *Thermodynamique, Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Editions TECHNIP, ISBN : 2-7108-0715-7.

Wang R., Li D.F., Liang D.T., 2004, *Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors*, Chem. Eng. Process., vol.43, p.849-856.

Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M, Liang D.T., 2005, *Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors*, Sep. & Pur. Technol., vol.36, p.33-40.

Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., 2010, *Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption : A state-of-the-art-review*, Chem. Eng. Res. & Des, vol.89, p.1609-1624.

Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L., 1991, *Better hollow fiber*, J. Membr. Sci., vol.62, p.371-388.

Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L., 1993, *Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric*, J. Membr. Sci., vol.84, p.1-14.

Yan S.P., Fang M.X., Zhang W.F., Wang S.Y., Xu Z.K., Luo Z.Y., Cen K.F., 2007, *Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting*, Fuel Process. Technol., vol. 88, n° 5, p.501-511.

Yan S-P, Fang M-X, Luo Z-Y, Cen K-F, 2009, *Regeneration of CO₂ from CO₂-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology : Regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent*, Chem. Eng. Process., vol.48, p.515-523.

Yeon S.H., Sea B., Park Y.I., Lee K.H., 2003, *Determination of mass transfer rates in PvDF and PTFE hollow fiber membranes for CO₂ absorption*, Sep. Sci. Technol., vol.38, n°2, p.271-293.

Zhang H.Y., Wang R., Liang D.T., Tay J.K., 2008, *Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption*, J. Membr. Sci., vol.308, p.162-170.

Zhang W., Li J., Chen G., You W., Ren Z., 2010, *Simulations of solute concentration profile and mass transfer behavior near the membrane surface with finite volume method*, J. Membr. Sci., vol.355, p.18-27.

Annexe A

Cette annexe regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur les fibres PTFE pour évaluer l'influence de la fraction volumique de CO₂ ainsi que des vitesses de passages gaz et liquide sur le transfert de matière.

N°	Débit liquide (10 ⁻⁷ (m3/s))	Vitesse liquide (10 ⁻⁷ z(m/s))	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz à t ₀ (mL/min)	Débit gaz à t ₀ (10 ⁻⁶)(m3/s)	Vitesse gaz à t ₀ (m/s)	Fraction volumique de CO ₂ à t _r (%)	Débit gaz à t _r (10 ⁻⁶)(m3/s)	Vitesse gaz à t _r (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO ₂ transféré (10 ⁻⁶)(m2.s))	k _{ges} (10 ⁻⁵ (m/s))
1	1,67	0,97	15,2	100	1,95	3,90	0,1	1,15	2,30	99,61	11,4	2,71
2	1,67	0,97	15,4	25	5,20E-07	1,04	0,3	0,52	1,04	98,05	3,04	0,87
3	1,67	0,97	15,2	200	3,96	7,92	0,1	2,45	4,90	99,59	23,2	5,72
4	1,67	0,97	15,0	50	1,03	2,05	0,2	0,59	1,18	99,23	5,92	1,22
5	1,67	0,97	15,1	150	3,03	6,06	0,1	1,77	3,54	99,61	17,7	4,17
6	1,67	0,97	5,0	100	1,98	3,96	0,01	1,28	2,56	99,87	3,83	3,61
7	1,67	0,97	4,9	25	0,52	1,04	0,2	0,52	1,04	95,92	0,95	0,71
8	1,67	0,97	5,0	200	4,06	8,12	0,01	2,19	4,38	99,89	7,86	6,35
9	1,67	0,97	4,9	50	1,04	2,08	0,01	1,06	1,36	99,87	1,97	1,91
10	1,67	0,97	5,0	150	3,06	6,12	0,01	2,05	4,10	99,87	5,92	5,76
11	8,33	4,82	15,0	100	1,92	3,84	0,06	1,02	2,04	99,79	11,2	2,67
12	8,33	4,82	15,6	25	0,51	1,02	0,08	0,51	1,02	99,49	3,06	1,14
13	8,33	4,82	14,9	200	3,90	7,79	0,08	2,13	4,26	99,71	22,4	5,27
14	8,33	4,82	14,8	50	0,99	1,98	0,14	5,40	1,08	99,48	5,64	1,21
15	8,33	4,82	14,5	150	2,90	5,80	0,16	1,73	3,45	99,34	16,2	3,68
16	8,33	4,82	15,0	100	1,96	3,92	0,18	1,13	2,26	99,31	11,3	2,39
17	8,33	4,82	15,0	100	1,89	3,78	0,1	1,12	2,24	99,60	10,9	2,63
18	8,33	4,82	5,1	100	1,91	3,82	0,08	1,18	2,36	99,02	3,71	2,32
19	8,33	4,82	5,2	25	5,00	1,00	0,06	0,50	1,00	98,85	1,00	0,95
20	8,33	4,82	5,0	200	3,80	7,60	0,08	2,56	5,12	98,92	7,26	4,92
21	8,33	4,82	4,7	50	0,96	1,92	0,1	6,50	1,30	98,55	1,71	1,17
22	8,33	4,82	5,0	150	2,90	5,80	0,12	1,95	3,90	98,37	5,49	3,41
23	8,33	4,82	5,1	100	1,97	3,94	0,14	1,51	3,02	97,90	3,81	2,48
24	8,33	4,82	14,9	3000	49,4	0,99	4,46	40,2	80	75,60	215	2,40
25	8,33	4,82	14,5	500	10,5	0,21	0,01	8,12	16	99,95	58,9	2,60

N°	Débit liquide (10 ⁻² (m3/s))	Vitesse liquide (10 ⁻² (m/s))	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz à t ₀ (mL/min)	Débit gaz à t ₀ (10 ⁻³ (m3/s))	Vitesse gaz à t ₀ (m/s)	Fraction volumique de CO ₂ à t _i (%)	Débit gaz à t _i (10 ⁻³ (m3/s))	Vitesse gaz à t _i (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO ₂ transféré (10 ⁻³ kg/(m2.s))	k _{yes} (10 ⁻⁴ (m/s))
26	8,33	4,82	15,5	6000	9,60	1,92	10,3	8,09	1,62	44,00	25,4	1,99
27	8,33	4,82	15,0	1500	2,37	0,47	3,12	1,89	0,38	83,48	11,6	1,45
28	8,33	4,82	14,6	4500	7,58	1,51	9,1	6,78	1,35	44,18	18,9	1,68
29	8,33	4,82	14,9	1000	5,03	1,01	7,84	3,36	0,67	64,82	18,8	1,49
30	8,33	4,82	14,7	4500	7,52	1,50	6,86	6,07	1,21	62,34	26,7	2,52
31	8,33	4,82	5,7	3000	4,81	0,96	1,28	4,17	0,83	80,41	8,49	2,88
32	8,33	4,82	5,4	6000	9,86	1,97	2,16	8,21	1,64	66,58	13,7	3,82
33	8,33	4,82	5,5	4500	7,23	1,45	1,98	6,25	1,25	69,00	10,7	3,11
34	8,33	4,82	5,7	1500	2,42	0,48	0,68	2,06	0,41	89,88	4,83	2,01
35	8,33	4,82	5,6	3000	4,83	0,97	1,54	4,04	0,81	76,94	8,04	2,51
36	1,67	0,96	15,6	3000	4,84	0,97	7,36	3,68	0,74	64,23	18,8	1,60
37	1,67	0,96	14,7	500	1,04	0,21	0,2	0,79	0,16	98,97	5,87	1,53
38	1,67	0,96	15,0	6000	10,0	2,00	10,74	8,71	1,74	37,82	22,1	1,76
39	1,67	0,96	15,7	1500	2,36	0,47	4,78	1,93	0,39	75,08	10,8	1,14
40	1,67	0,96	15,3	4500	7,30	1,46	10,6	6,45	1,29	38,81	16,8	1,35
41	1,67	0,96	14,9	3000	4,91	0,98	9,0	3,99	0,80	51,07	14,5	1,21
42	1,67	0,96	15,8	6000	9,90	1,98	12,1	8,69	1,74	32,82	19,9	1,47
43	1,67	0,96	14,9	4500	7,39	1,48	9,18	6,44	1,29	46,16	19,6	1,69
44	1,67	0,96	5,4	3000	4,99	1,00	1,92	4,26	0,85	69,64	7,28	2,16
45	1,67	0,96	5,2	6000	9,60	1,92	2,8	8,39	1,68	52,59	1,01	2,66
46	1,67	0,96	4,9	1000	2,43	0,49	0,76	2,00	0,40	87,15	3,99	1,74
47	1,67	0,96	5,2	4500	7,20	1,44	2,62	6,40	1,28	55,55	8,13	2,20
48	1,67	0,96	5,5	3000	4,83	0,97	2,14	4,15	0,83	66,53	6,85	1,93
49	8,33	4,82	14,8	6000	9,72	1,94	9,2	8,49	1,70	45,70	25,5	25,9
50	8,33	4,82	89,6	3000	4,92	0,98	74	3,62	0,72	39,24	6,71	9,03

N°	Débit liquide (10 ⁻¹ (m ³ /s))	Vitesse liquide (10 ⁻¹ (m/s))	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz à t ₀ (mL/min)	Débit gaz à t ₀ (10 ⁻¹ (m ³ /s))	Vitesse gaz à t ₀ (m/s)	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz à t ₀ (10 ⁻¹ (m ³ /s))	Vitesse gaz à t ₀ (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO ₂ transféré (10 ⁻¹ kg/(m ² .s))	k _{tab} (10 ⁻¹ (m/s))
51	8,33	4,82	29,6	3000	4,92	0,98	17,8	3,92	0,78	52,11	2,94E-04	14,4
52	8,33	4,82	59,4	3000	5,00	1,00	47,4	3,78	0,76	39,64	4,56E-04	9,55
53	3,33	1,93	60,2	3000	5,00	1,00	44,6	3,93	0,78	41,80	4,88E-04	10,6
54	6,67	3,86	60,2	3000	4,83	0,96	45,2	3,88	0,78	39,63	4,46E-04	9,80
55	5,00	2,89	60,8	3000	4,98	1,00	46,6	3,89	0,78	40,19	4,72E-04	10,0
56	8,33	4,82	60,0	3000	4,99	1,00	46,4	3,91	0,78	39,38	4,57E-04	9,80
57	8,33	4,82	15,6	3000	5,07	1,01	4,4	4,05	0,81	77,44	2,37E-04	2,56
58	8,33	4,82	14,8	6000	10,0	2,01	8,6	8,21	1,64	52,51	3,03E-04	2,59
59	8,33	4,82	14,6	3000	4,88	0,98	5,2	4,04	0,81	70,53	1,95E-04	2,09
60	1,67	0,94	14,4	100	0,19	0,04	0,12	0,15	3,04E-02	99,32	1,04E-05	0,32
61	1,67	0,94	14,3	25	0,05	0,01	0,16	0,05	9,80E-03	98,88	2,68E-06	0,09
62	1,67	0,94	14,4	200	0,38	0,08	0,14	0,31	6,14E-02	99,21	2,09E-05	0,63
63	1,67	0,94	15,5	50	0,09	0,02	0,14	0,07	1,40E-02	99,32	5,54E-06	0,15
64	1,67	0,94	14,2	150	0,23	0,05	0,14	0,23	4,58E-02	99,02	1,25E-05	0,45
65	1,67	0,94	14,7	100	0,18	0,04	0,14	0,15	2,94E-02	99,23	1,03E-05	0,30
66	1,67	0,94	14,6	100	0,18	0,04	0,12	0,16	3,12E-02	99,30	1,04E-05	0,33
67	1,67	0,94	15,5	25	0,05	0,01	0,12	0,05	9,40E-03	99,23	2,81E-06	0,10
68	1,67	0,94	14,4	200	0,39	0,08	0,12	0,34	6,72E-02	99,27	2,14E-05	0,70
69	1,67	0,94	14,2	50	0,09	0,02	0,12	0,08	1,60E-02	99,28	5,15E-06	0,17
70	1,67	0,94	14,1	150	0,28	0,06	0,08	0,24	4,78E-02	99,52	1,52E-05	0,54
71	1,67	0,94	14,5	100	0,19	0,04	0,12	0,16	3,14E-02	99,30	1,04E-05	0,33

Annexe B

La MEA est aujourd'hui le solvant de référence pour le captage du CO_2 du fait de sa très grande réactivité vis-à-vis de ce composé, mais cette grande réactivité est aussi la raison de l'importante quantité d'énergie nécessaire à inverser la réaction et donc régénérer la MEA afin de l'utiliser dans un nouveau cycle absorption-désorption.

Aussi, la régénération de la phase liquide étant très énergivore et par conséquent très coûteuse, un des moyens d'améliorer encore le captage du CO_2 est d'utiliser une autre phase liquide (solvant).

Cette phase liquide doit être très réactive vis-à-vis du CO_2 mais également nécessiter beaucoup moins d'énergie pour être régénérée. Les mélanges d'alcanolamines possèdent ces qualités. Au cours de sa thèse au CEP, Amann (2007) a développé un mélange prometteur d'alcanolamines : MéthylDiEthanolAmine (MDEA) et TriEthylène TétrAmine (TETA). La MDEA est une amine tertiaire souvent utilisée dans les mélanges d'alcanolamine pour sa faible réactivité avec le CO_2 et donc sa faible énergie de régénération, la TETA est une amine primaire réactive vis-à-vis du CO_2 et présente l'avantage d'avoir 4 sites amines.

Parmi toutes les compositions testées, deux mélanges se sont montrés intéressants :

- MDEA+TETA = (18+6)%mass.
- MDEA+TETA = (40+6)%mass.

Les résultats obtenus à l'aide de ces mélanges de solvants avec les fibres Oxyplus sont présentés à la figure (5.8).

La figure (5.8) permet dans un premier temps de vérifier l'action activatrice de TETA sur l'efficacité de captage. Ainsi, les efficacités de captage obtenues avec le mélange d'alcanolamines sont similaires à celles obtenues avec la MEA. L'ajout de TETA à la MDEA permet d'augmenter de 15 à 290% l'efficacité de captage atteinte avec la MDEA seule, selon la vitesse de la phase liquide.

Concernant les résultats obtenus avec le mélange d'alcanolamines, les efficacités de captage sont équivalentes quelque soit la composition de la phase gaz (cf. Annexes A et C) et sa vitesse de passage. Tandis que les efficacités atteintes avec la MDEA montrent une différence significative entre les deux compositions de phase gaz utilisées. La faible réactivité de la MDEA avec le CO_2 est responsable de ces faibles taux de captage.

Par ailleurs, l'augmentation de MDEA dans la phase liquide permet d'augmenter l'efficacité de captage du CO_2 en augmentant la quantité d'alcanolamine disponible pouvant réagir avec le gaz. Toutefois l'augmentation de la fraction de MDEA dans le mélange n'augmente pas l'efficacité de captage du CO_2 de manière significative. En effet, dans le cas du mélange, l'efficacité de transfert est d'abord gouvernée par la réaction entre le CO_2 et la TETA, celle-ci étant beaucoup plus rapide qu'entre le CO_2 et la MDEA. Ainsi, l'augmentation de MDEA dans le mélange n'a aucune influence sur l'efficacité de captage.

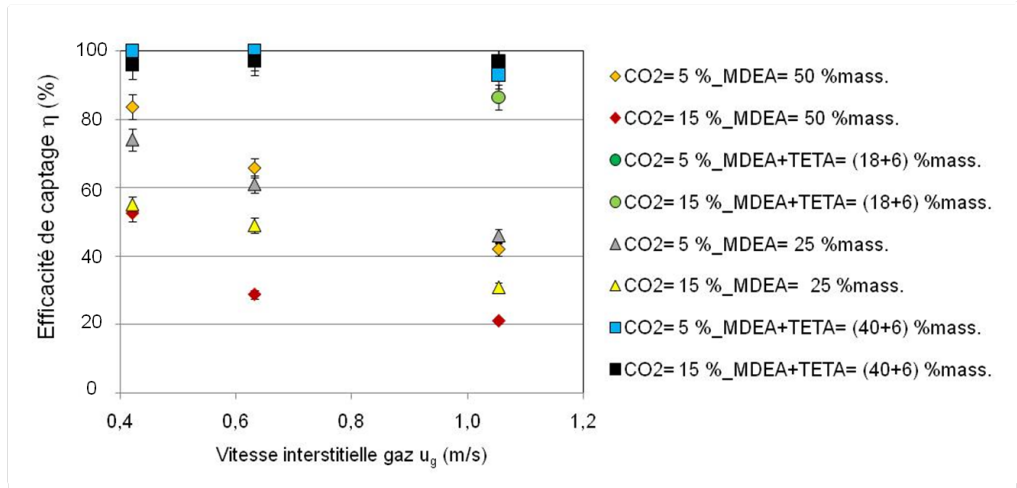


FIGURE 5.8 – Performances de captage des mélanges d'alcanolamines, Module Oxyplus $\varphi = 0,18$, $u_l = 0,0006 \text{ m.s}^{-1}$

L'ensemble des résultats obtenus sur les fibres Oxyplus ($\varphi = 0,18$) pour évaluer l'influence de la fraction massique d'alcanolamine sur le transfert de matière sont présentés dans les tableaux suivants.

Module Oxyplus	Fraction massique d'alcanolamine (%)	Débit liquide (L/h)	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit de gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
MDEA	50	2,29	5	10	0,422	87
	50	2,29	5	20	0,843	55
	50	2,29	5	30	1,265	41
	50	2,29	5	10	0,422	84
	50	2,29	5	15	0,632	66
	50	2,29	5	25	1,054	42
	50	6,89	5	10	0,422	94
	50	6,89	5	15	0,632	79
	50	6,89	5	25	1,054	57
	50	2,29	5	10	0,422	77
	50	2,29	5	20	0,843	60
	50	2,29	5	30	1,265	34
	50	2,29	15	10	0,422	53
	50	2,29	15	15	0,632	29
	50	2,29	15	25	1,054	21
	50	6,89	15	10	0,422	51
	50	6,89	15	15	0,632	28
	50	6,89	15	25	1,054	19
	25	2,06	5	10	0,422	74
	25	2,26	7	15	0,632	61
	25	2,20	6	25	1,054	46
	25	2,21	17	10	0,422	55
	25	2,26	15	15	0,632	49
	25	2,26	15	25	1,054	31
	25	6,92	5	10	0,422	80
	25	6,96	6	15	0,632	73
	25	6,87	6	25	1,054	54
	25	6,92	19	10	0,422	65
	25	6,84	14	15	0,632	58
	25	6,90	15	25	1,054	40

Module	Fraction massique d'alcanolamine (%)	Débit liquide (L/h)	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit de gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
MDEA+TETA	40+6	6,87	15	10	0,422	97
	40+6	6,93	15	15	0,632	98
	40+6	6,85	14	25	1,054	97
	40+6	6,85	5	10	0,422	100
	40+6	6,91	6	15	0,632	100
	40+6	7,01	5	25	1,054	93
	40+6	6,96	15	10	0,422	96
	40+6	6,85	16	15	0,632	97
	40+6	7,1	16	25	1,054	97
	40+6	2,29	5	10	0,422	100
	40+6	2,29	5	15	0,632	98
	40+6	2,29	5	25	1,054	92
	40+6	2,29	5	10	0,422	100
	40+6	2,29	5	15	0,632	99
	40+6	2,29	5	25	1,054	92
	18+6	2,29	5	10	0,422	100
	18+6	2,29	5	15	0,632	100
	18+6	2,29	5	25	1,054	96
	18+6	2,29	15	10	0,422	100
	18+6	2,29	15	15	0,632	98
	18+6	2,29	15	25	1,054	87
	18+6	2,29	5	10	0,422	100
	18+6	2,29	5	15	0,632	100
	18+6	2,29	5	25	1,054	96
	18+6	6,89	5	10	0,422	100
	18+6	6,89	5	15	0,632	100
	18+6	6,89	5	25	1,054	96
	18+6	6,87	15	10	0,422	100
	18+6	6,93	16	15	0,632	97
	18+6	6,85	14	25	1,054	98

Annexe C

L'annexe C regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur les tous les modules Oxyplus (toutes compacités confondues) pour une phase liquide H₂-MEA.

Module	Fractionmassique de MEA (%)	Débit Liquide (L/h)	Fractionvolumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
Module Oxyplus 210 fibres, $\phi = 0,18$	30	2.28	14.48	10	0.422	98
	30	2.32	15.27	15	0.632	98
	30	2.32	14.29	25	1.054	99
	30	2.44	4.91	10	0.422	100
	30	2.24	6.18	15	0.632	100
	30	2.33	6.21	25	1.054	100
	30	2.29	16.51	10	0.422	98
	30	2.28	14.85	15	0.632	98
	30	1.89	16.33	25	1.054	94
	30	6.89	5.25	10	0.422	100
	30	6.81	6.35	15	0.632	100
	30	7.05	5.43	25	1.054	96
	30	6.93	15.91	10	0.422	100
	30	6.93	15.11	15	0.632	98
	30	7.55	16.03	25	1.054	71
	30	2.3	5.26	25	1.054	95
	30	6.94	5.81	25	1.054	95
	30	2.3	15.91	25	1.054	92
	30	6.86	14.82	25	1.054	91
	30	2.29	15	50	2.108	87.6
	30	2.29	5	10	0.422	100
	30	2.29	5	20	0.843	100
	30	2.29	5	50	2.108	96.1
	30	2.29	5	70	2.951	87
	30	2.29	5	100	4.215	77.6
	30	2.29	5	10	0.422	100
	30	2.29	5	20	0.843	97
	30	2.29	5	30	1.265	92
	30	2.29	5	50	2.108	92
	30	2.29	5	70	2.951	91
	30	2.29	5	100	4.215	74
	30	2.44	4.91	10	0.422	100
	30	2.24	6.18	15	0.632	100
	30	2.33	6.21	25	1.054	95
	30	2.29	5	10	0.422	100
	30	2.24	5	15	0.632	98
	30	2.3	5.26	25	1.054	95
	30	2.29	5	10	0.422	100
	30	2.24	5	15	0.632	97
	30	2.3	5.26	25	1.054	91

Module	Fraction massique de MEA (%)	Débit liquide (L/h)	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
Module Oxyplus 210 fibres, $\phi = 0,18$	20	2.29	15	15	0.632	100
	20	2.29	15	25	1.054	100
	20	2.29	5	10	0.422	100
	20	2.29	5	15	0.632	100
	20	2.29	5	25	1.054	100
	20	2.29	5	10	0.422	100
	20	2.29	5	15	0.632	100
	20	2.29	5	25	1.054	100
	20	2.29	5	10	0.422	100
	20	2.29	5	15	0.632	100
	20	2.29	5	25	1.054	100
	20	2.29	5	20	0.843	100
	20	2.29	5	30	1.265	100
	20	2.29	5	40	1.686	98
	20	2.29	5	50	2.108	95
	20	2.29	15	20	0.843	100
	20	2.29	15	30	1.265	92
	20	2.29	15	50	2.108	79
	20	2.29	5	30	1.265	100
	20	2.29	5	50	2.108	94
	20	2.29	5	70	2.951	76
	20	2.29	5	100	4.215	63
	20	2.29	15	10	0.422	100
	20	2.65	6	2.51	0.106	100
	20	2.21	6	5.01	0.211	100
	20	2.2	16	2.5	0.105	98
	20	2.15	16	4.99	0.210	95
	20	6.91	5	2.51	0.106	100
	20	6.73	5	5.01	0.211	100
	20	6.82	15	2.51	0.106	97
	20	6.99	16	5.01	0.211	100
	20	6.86	31	2.5	0.105	99
	20	6.95	31	5	0.211	99
	20	2.19	30	2.36	0.099	98
	20	2.46	30	4.94	0.208	99
	20	6.94	30	10	0.422	99
	20	6.95	28	15	0.632	99
	20	6.97	30	25	1.054	98
	20	2.22	32	10	0.422	97
	20	2.41	29	15	0.632	97
	20	2.27	31	25	1.054	97
	20	1.12	27	2.5	0.105	98
	20	0.91	28	5	0.211	99

Module	fraction massique de MEA (%)	Débit Liquide (L/h)	Fraction volumique de CO ₂ à t ₀ (%)	Débit gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
Module Oxyplus 579 fibres, $\phi = 0,50$	30	2.16	15.67	2.5	0.038	100
	30	2.09	15.68	5	0.077	100
	30	2.2	15.46	10	0.153	96
	30	2.52	15.49	15	0.230	94
	30	2.14	16.49	25	0.384	94
	30	2.12	6.39	2.51	0.039	100
	30	2.23	5.97	5.01	0.077	100
	30	2.22	6.19	10	0.153	93
	30	2.07	5.76	15	0.230	89
	30	2.33	5.48	25	0.384	89
	30	2.09	4.98	10	0.153	100
	30	2.33	6.31	15	0.230	88
	30	2.19	5.9	25	0.384	87
	30	2.41	16.53	10	0.153	95
	30	2.36	15.85	15	0.230	83
	30	2.29	15.83	25	0.384	83
	30	7.38	5	10	0.153	91
	30	6.68	6.48	15	0.230	92
	30	6.93	5.56	25	0.384	91
	30	6.91	15.76	10	0.153	88
	30	6.93	14.51	15	0.230	91
	30	6.87	15.92	25	0.384	90
Module Oxyplus 463 fibres, $\phi = 0,40$	30	2.1	4.69	10	0.191	100
	30	2.52	6.17	15	0.286	100
	30	2.26	5.7	25	0.477	100
	30	2.01	15.84	10	0.191	100
	30	2.29	13.72	15	0.286	100
	30	2.29	16.05	25	0.477	98
	30	6.84	4.72	10	0.191	100
	30	6.66	5.9	15	0.286	100
	30	6.92	5.7	25	0.477	96
	30	6.79	16.2	10	0.191	96
	30	6.91	14.27	15	0.286	99
	30	7.82	15.34	25	0.477	94
Module Oxyplus 295 fibres, $\phi = 0,25$	30	2.21	4.38	10	0.305	100
	30	2.23	5.68	15	0.457	100
	30	2.25	5.21	25	0.762	100
	30	2.25	14.36	10	0.305	100
	30	2.27	13.7	15	0.457	100
	30	2.24	14.53	25	0.762	100
	30	6.49	4.1	10	0.305	100
	30	6.69	6.04	15	0.457	100
	30	6.88	5.12	25	0.762	100
	30	6.97	14.58	10	0.305	100
	30	6.9	15.49	15	0.457	100
	30	6.93	14.41	25	0.762	100

Annexe D

L'annexe présente le modèle 1D résolu avec le logiciel Matlab et disponible dans l'article soumis par Rode et al..

Tableau 5.4 – Hypothèses du modèle

Fluides	La phase gaz est un mélange d'air saturé ($H_2O+N_2+O_2$) et de dioxyde de carbone. La phase liquide est une solution aqueuse de MEA
Débit volumétrique	Le débit volumétrique total de la phase liquide est considéré constant. Le débit volumétrique total de l'air saturé ($H_2O+N_2+O_2$) varie avec la pression de gaz en suivant la loi des gaz parfait.
Conditions de température	Conditions isothermes de la phase gaz et de la phase liquide
Distribution des temps de contact	L'écoulement gaz et liquide est considéré comme étant parfaitement piston, les effets de mal-distributions sont négligés.
Configuration de l'écoulement	Seul l'écoulement contre-courant est envisagé car il est dans la plus part des cas, le plus efficace. Ecoulement liquide à l'intérieur et à l'extérieur des fibres sont ici discutés et comparés.
Type de membrane	Seules les membranes poreuses hydrophobes sont traitées avec la phase gaz remplissant les pores de la membrane. L'interface gaz-liquide est ainsi toujours localisée côté liquide à la surface de la membrane.

Tableau 5.5 – Paramètres géométriques et opérationnels utilisés, caractéristiques physico-chimiques des phases et de la réaction chimique

Type	Description des paramètres		Valeur gamme	ou	Unités
Gamme des paramètres géométriques	Rayon externe de la fibre		$2 \cdot 10^{-4} < r_e < 10^{-3}$		m
	Epaisseur de membrane relative		$0.2 < \delta / r_e < 0.6$		-
	Compacité du module		$0.5 < \varphi < 0.6$		-
	Perméabilité de la membrane		$0.005 < \varepsilon / \tau < 0.1$		-
Paramètres opératoires et contraintes	Fraction molaire de CO ₂ en entrée gaz (A)		$x_A^{in} = 0.15$		-
	Concentration molaire de CO ₂ en entrée gaz		$C_A^{in} = 6.052$		mol m ⁻³
	Efficacité de captage (-)		$\eta = 0.9$		-
	Fraction molaire de CO ₂ en sortie gaz		$x_A^{out} = 0.0165$		-
	Concentration molaire de CO ₂ en sortie gaz		$C_A^{out} = 0.6352$		mol m ⁻³
	Fraction massique totale de MEA		$w_B = 0.3$		kg _B kg _L ⁻¹
	Taux de charge de la MEA en entrée liquide		$\alpha^{in} = 0.242$		-
	Concentration molaire de MEA libre en entrée liquide (B)		$C_B^{in} = 2534$		mol m ⁻³
	Taux de charge de la MEA en sortie liquide		$\alpha^{out} = 0.484$		-
	Concentration molaire de MEA libre en sortie liquide (B)		$C_B^{out} = 157$		mol m ⁻³
Equilibre gaz-liquide	Pression en entrée gaz		$P = 1.05 \cdot 10^5$		Pa
	Pertes de charge totale gaz		$\Delta P_G = 5 \cdot 10^3$ Pa		Pa
	Température opératoire		$T = 313$ K		K
Propriétés physico-chimique et du transfert de matière	Phase liquide	Constante de Henry		$m = 0.611$	m _G ³ m _L ⁻³
		Densité		$\rho_L = 1003$	kg.m ⁻³
		Viscosité		$\mu_L = 1.67 \cdot 10^{-3}$	Pa s ⁻¹
		Coefficient de diffusion du CO ₂ (A)		$D_L = 1.29 \cdot 10^{-9}$	m ² s ⁻¹
	Phase gaz	Coefficient de diffusion de MEA (B)		$D_B = 1.04 \cdot 10^{-9}$	m ² s ⁻¹
		Densité		$\rho_G = 1.11$	kg.m ⁻³
		Viscosité		$\mu_G = 1.5 \cdot 10^{-5}$	Pa s ⁻¹
		Coefficient de diffusion du CO ₂ (A)		$D_G = 1.65 \cdot 10^{-5}$	m ² s ⁻¹
Propriétés de la réaction	Stœchiométrie		$2 \text{ B(L)} + \text{A (G)} \rightarrow \text{B}_2\text{A(L)}$		
	Cinétique d		$r = k_f C_A C_B$		mol _A m _L ⁻³ s ⁻¹
	Constante cinétique		$k_f = 4.4 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-5400}{T}\right)$		m _L ³ mol _B ⁻¹ s ⁻¹

Tableau 5.6 – Caractéristiques géométriques du module de fibres creuses

Paramètre	Définition	Expression mathématiques		Unités
		Volume externe	Volume interne	
Compacité	$\frac{\text{volume des fibres}}{\text{volume total du réacteur}}$	$\varphi = \frac{\pi r_e^2 Z}{V} = \frac{\pi r_e^2}{\Omega}$		-
Section de passage spécifique	$\frac{\text{section de passage}}{\text{section vide du réacteur}}$	$\varepsilon_{\text{ext}} = 1 - \varphi$	$\varepsilon_{\text{int}} = \varphi \left(1 - \delta / r_e\right)^2$	-
Diamètre hydraulique	$\frac{4 * \text{volume du fluide}}{\text{aire interfaciale fluide - membrane}}$	$d_{h-\text{ext}} = 2r_e \frac{1-\varphi}{\varphi}$	$d_{h-\text{int}} = 2r_e \left(1 - \delta / r_e\right)$	m
Epaisseur relative de la membrane	$\frac{\text{épaisseur de la membrane}}{\text{rayon externe des fibres}}$	δ / r_e		-
Rayon moyen de la fibre	Moyenne logarithmique du rayon des fibres	$r_{ml} = \frac{\delta}{\ln\left(\frac{1}{1-\delta/r_e}\right)}$		m
Aire interfaciale spécifique	$\frac{\text{aire interfaciale fluide - membrane}}{\text{volume du réacteur}}$	$a_{\text{ext}} = \frac{2\varphi}{r_e}$	$a_{\text{int}} = \frac{2\varphi(1-\delta/r_e)}{r_e}$	m ⁻¹
Surface de la membrane spécifique	$\frac{\text{aire de la membrane (basé sur le } r_{ml})}{\text{volume réacteur}}$	$a_m = \frac{2\varphi r_{ml}}{r_e^2} = \frac{2\varphi}{r_e} \frac{\delta / r_e}{\ln\left(\frac{1}{1-\delta/r_e}\right)}$		m ⁻¹

Tableau 5.7 – Hydrodynamique et transfert de matière en régime laminaire

Paramètre	Fluide externe	Fluide interne	Unités
Vitesse interstitielle	$u_{F-ext} = \frac{Q_{VF-ext}}{\Omega \varepsilon_{ext}} = \frac{v_{F-ext}}{\varepsilon_{ext}}$	$u_{F-int} = \frac{Q_{VF-int}}{\Omega \varepsilon_{int}} = \frac{v_{F-int}}{\varepsilon_{int}}$	m s ⁻¹
Nombre de Reynolds	$Re_{ext} = \frac{\rho_{F-ext} u_{F-ext} d_{k-ext}}{\mu_{F-ext}}$	$Re_{int} = \frac{\rho_{F-int} u_{F-int} d_{k-int}}{\mu_{F-int}}$	-
Condition	$Re_{ext} < 100$	$Re_{int} < 2000$	-
Nombre de Graetz	$Gz_{ext} = \frac{D_{F-l} z}{v_{F-ext} d_{h-ext}^2}$	$Gz_{int} = \frac{D_{F-l} z}{v_{F-int} d_{h-int}^2}$	-
Nombre de Sherwood	$Sh_{ext} = \frac{k_{ext} d_{h-ext}}{D_{F-l}}$	$Sh_{int} = \frac{k_{int} d_{h-int}}{D_{F-l}}$	-
Equation de transfert de matière : Ecoulement newtonien dans une conduite cylindrique	<p>Intégration de l'équation de Graetz</p> <p>$Gz < 0.03 \quad Sh = AGz^{-1/3} \quad Gz > 0.03 \quad Sh = Sh_{lim}$</p> <p>Condition limite :</p> <p>Transfert de matière constant $A = 1.30 \quad Sh_{lim} = 4.36$</p> <p>Concentration à la surface constante $A = 1.08 \quad Sh_{lim} = 3.66$</p>		-
Résistance en phase gaz de transfert de masse dans la membrane	$k_m = \frac{D_{G-A}}{\delta} \frac{\varepsilon}{\tau}$	$0.01 < \frac{\varepsilon}{\tau} < 0.1$	m s ⁻¹
Corrélation de pertes de charge	<p>Equation de Kozeny</p> $\frac{dP_{ext}}{dz} = \frac{4\kappa\mu_{F-ext}}{r_\varepsilon^2} \frac{\varphi^2}{(1-\varphi)^3} v_{F-ext}$ <p>$\kappa = 5.50\varphi^2 - 7.87\varphi + 7.43$</p> <p>$0.3 > \varphi > 0.6$</p>	<p>Equation de Hagen-Poiseuille</p> $\frac{dP_{int}}{dz} = \frac{8\mu_{F-int}}{(r_\varepsilon - \delta)^2} \frac{v_{F-int}}{\varepsilon_{int}}$ $= \frac{8\mu_{F-int}}{r_\varepsilon^2 (1 - \delta/r_\varepsilon)^4 \varphi} v_{F-int}$	Pa m ⁻¹
Rapport entre les nombres de Reynolds	$\frac{Re_{int}}{Re_{ext}} = \frac{\rho_{F-int}}{\rho_{F-ext}} \frac{\mu_{F-ext}}{\mu_{F-int}} \frac{v_{F-int}}{v_{F-ext}} \frac{1}{(1-\delta/r_\varepsilon)}$		-
Rapport entre les nombres de Graetz	$\frac{Gr_{int}}{Gr_{ext}} = \frac{D_{i-int}}{D_{i-ext}} \frac{v_{F-ext}}{v_{F-int}} \frac{(1-\varphi)}{\varphi}$		-
Rapport entre les pertes de charge	$\frac{\Delta P_{int}}{\Delta P_{ext}} = \frac{2(1-\varphi)^3}{(5.50\varphi^2 - 7.87\varphi + 7.43)\varphi^3} \frac{\mu_{F-int}}{\mu_{F-ext}} \frac{1}{(1-\delta/r_\varepsilon)^4} \frac{v_{F-int}}{v_{F-ext}}$		-

Tableau 5.8 – Paramètres adimensionnels du transfert de matière avec réaction chimique

Nombres sans dimension	Signification	Expression mathématique pour la réaction $2 \text{ B(L)} + \text{A (G)} \rightarrow \text{B}_2\text{A(L)}$ Dans une couche limite parfaitement développée
Nombre de Hatta	la diffusion du co-réactant (MEA) n'est pas limitante: la réaction a lieu dans le film	$Ha = \frac{\sqrt{D_L k_r C_S}}{k_z} = \sqrt{\frac{k_r C_S}{D_L}} \frac{d_k}{Sh_{lim}}$ <p>Liquide interieur</p> $Ha_{int} = \frac{2r_e(1-\delta/r_e)}{Sh_{lim}} \sqrt{\frac{k_r C_S}{D_L}}$ <p>Liquide exterieure</p> $Ha_{ext} = Ha_{int} \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{1}{(1-\delta/r_e)}$
Facteur d'accélération infini	la diffusion du co-réactant (MEA) est limitante: un front de réaction est formé dans le film	<p>Liquid interieur et exterieur</p> $E_{lim} = 1 + \frac{C_S D_S}{2 * m C_{A-G} D_L}$
Ratio entre les nombres de procédé	Identification du régime réactionnel	<p>Liquide interieur</p> $\frac{E_{lim}}{Ha} \cong \frac{D_S}{2mC_{A-G}} \sqrt{\frac{C_S}{D_L k_r}} \frac{Sh_{lim}}{d_k}$ <p>Liquide interieur</p> $\frac{E_{lim}}{Ha_{int}} \cong \frac{D_S}{mC_{A-G-l}} \sqrt{\frac{C_S}{D_L k_r}} \frac{Sh_{lim}}{4r_e(1-\delta/r_e)}$ <p>Liquide exterieur</p> $\frac{E_{lim}}{Ha_{ext}} \cong \frac{E_{lim}}{Ha_{int}} \frac{\varphi}{1-\varphi} (1-\delta/r_e)$

Tableau 5.9 – Flux molaire spécifique du gaz réactif

Expression du flux spécifique du réactif gazeux		$J_A = a_{LG} m E k_L C_{A-G}$
Régime réactionnel	Domaine	Expression mathématique
la diffusion du co-réactant (MEA) n'est pas limitante	$\frac{E_{lim}}{Ha} > 50$	$E = \sqrt{1 + Ha^2} \cong Ha$
la diffusion du co-réactant (MEA) est limitante	$\frac{E_{lim}}{Ha} < 0.02$	$E = E_{lim}$
Limitation diffusionnelle partielle du Co-réactif (MEA)	$0.02 \leq \frac{E_{lim}}{Ha} < 50$	$E = \frac{Ha \sqrt{(E_{lim} - E)/(E_{lim} - 1)}}{\tanh[Ha \sqrt{(E_{lim} - E)/(E_{lim} - 1)}]}$

Tableau 5.10 – Flux de matière volumétrique spécifique du réactif de la phase gaz et des coefficients de transfert de matière

Paramètres	Expression mathématique		Unités
	Ecoulement liquide intérieur	Ecoulement liquide extérieur	
Flux de matière côté gaz	$J_A = k_{G_{ext}} (C_A - C_{A-G-i(ext)}) a_{ext}$	$J_A = k_{G-A-int} (C_{A-G} - C_{A-G-i(int)}) a_{int}$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Flux de matière dans la membrane	$J_A = k_m (C_{A-G-i(ext)} - C_{A-G-i(int)}) a_m$	$J_A = k_m (C_{A-G-i(int)} - C_{A-G-i(ext)}) a_m$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Flux de matière côté liquide	$J_A = m E k_{L-A-int} C_{A-G-i(int)} a_{int}$	$J_A = m E k_{L-A-ext} C_{A-G-i(ext)} a_{ext}$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Définition de la conductance côté gaz	$J_A = K_G a_m (C_{A-G} - C_{A-G-i(ext)})$	$J_A = K_G a_m (C_{A-G} - C_{A-G-i(int)})$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Rapport des conductances gaz et membrane	$\frac{K_G}{k_m} = \frac{1}{\Pi_1 + 1}$	$\frac{K_G}{k_m} = \frac{1}{\Pi_2 + 1}$	-
Résistance relative de la phase gaz	$\Pi_1 = \frac{k_m a_m}{k_{G-A-ext} a_{ext}}$ $= \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{2}{Sh_{lm}} \frac{(1-\varphi)}{\varphi} \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\delta/r_e}\right)}$	$\Pi_2 = \frac{k_m a_m}{k_{G-A-int} a_{int}} = \Pi_1 \frac{\varphi}{(1-\varphi)}$ $= \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{2}{Sh_{lm}} \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\delta/r_e}\right)}$	-
Définition de la conductance globale	$J_A = K_{glob} a_m C_{A-G}$		$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Rapport conductance global et côté gaz	$\frac{K_{glob}}{K_G} = \frac{1}{1 + \Pi_3}$	$\frac{K_{glob}}{K_G} = \frac{1}{1 + \Pi_4}$	-
Résistance relative côté liquide	$\Pi_3 = \frac{K_G a_m}{m E_{int} k_{L-A-int} a_{int}}$ $= \frac{\Pi_1}{(1 + \Pi_1)} \frac{\varphi}{(1-\varphi)} \frac{1}{m E_{int}} \frac{D_G}{D_L}$	$\Pi_4 = \frac{K_G a_m}{m E_{ext} k_{L-A-ext} a_{ext}}$ $= \frac{\Pi_2}{(1 + \Pi_2)} \frac{(1-\varphi)}{\varphi} \frac{1}{m E_{ext}} \frac{D_G}{D_L}$	-
Coefficient de transfert de matière maximale	$k_{max} = m E_{max} k_{L-A} = m \sqrt{C_B^{out} k_c D_L}$		m s^{-1}
Flux maximum	$J_{A-max} = k_{max-int} C_{A-G}$	$J_{A-max} = k_{max-ext} C_{A-G}$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

Tableau 5.11 – Ratio entre les flux de matière globaux spécifiques obtenus pour un écoulement liquide à l'intérieur et à l'extérieur des fibres

Expression générale	$\frac{J_{A-liq-ext}}{J_{A-liq-int}} = \frac{(\Pi_1 + 1)(1 + \Pi_3)}{(\Pi_2 + 1)(1 + \Pi_4)} = \frac{\Pi_2 \left(\frac{(1 - \varphi)}{\varphi} + \frac{1}{mE_{int}} \frac{D_G}{D_L} \right) + 1}{\Pi_2 \left(1 + \frac{(1 - \varphi)}{\varphi} \frac{1}{mE_{ext}} \frac{D_G}{D_L} \right) + 1}$		
Résistance limite	Côté liquide, $E = E_{lim}$	Côté liquide, $E = Ha$	Côté gaz, K_G
Expression	$\frac{J_{A-liq-ext}}{J_{A-liq-int}} = \frac{\varphi}{1 - \varphi}$	$\frac{J_{A-liq-ext}}{J_{A-liq-int}} = \frac{1}{1 - \delta / r_s}$	$\frac{J_{A-liq-ext}}{J_{A-liq-int}} = \frac{\Pi_1 + 1}{\Pi_2 + 1} \cong 1$

Tableau 5.12 – Système d'équations différentielles, définitions relatives

Relation	Expression
Bilan matière sur le réactif gazeux	$d(Q_G C_A) = -K_{g^{lab}} a_m C_A \Omega dz$
Bilan matière global sur la phase gaz	$Q_G^{in} \frac{P_G^{in}}{RT} (1 - x_A^{in}) = Q_G \frac{P_G}{RT} (1 - x_A)$
Flux de gaz transféré	$\frac{d(Q_G P_G)}{RT} = -K_{g^{lab}} a_m C_{A-G} \Omega dz$
Contrainte stoechiométrique	$d(Q_L C_B) = -2 d(Q_G C_A)$
Forme intégrale de la contrainte stoechiométrique	$\frac{Q_L}{Q_G} = \frac{v_L}{v_G} = \frac{M_B}{w_B \rho_L (\alpha^{in} - \alpha^{out})} \frac{P_G^{in} x_A^{in}}{RT} (1 - (1 - \eta)(1 - \Delta P_G / P_G^{in}))$
Variables adimensionnelles	$z^* = \frac{z}{HTU_G}$ $HTU_G = \frac{v_G^{in}}{k_{max} a_{G-L}}$ liquide intérieur: $a_{G-L} = a_{int}$ liquide extérieur: $a_{G-L} = a_{ext}$ $C_A^* = \frac{C_A}{C_A^{in}}$ $C_B^* = \frac{C_B}{C_A^{in}}$ $P_G^* = \frac{P_G}{P_G^{in}}$ $NTU_G = \frac{Z k_{max} a_{G-L}}{v_G^{in}}$
Système d'équations différentielles adimensionnelles	$\frac{dC_A^*}{dz^*} = \frac{C_A^*}{P_G^*} \left(\frac{dP_G^*}{dz^*} - \frac{K_{g^{lab}}}{(1 - x_A^{in})} (P_G^* - C_A^* x_A^{in})^2 \right)$ $\frac{dC_B^*}{dz^*} = \frac{2 v_G^{in}}{v_L} K_{g^{lab}} C_A^*$ $\frac{dP_G^*}{dz^*} = -A \frac{(1 - x_A^{in})(u_G^{in})^2}{(P_G^* - C_{A-G}^* x_A^{in})}$ liq int: $A = \frac{2 \kappa \mu_g}{r_e} \frac{\varphi}{(1 - \varphi)^2 (1 - \delta / r_e)} \frac{1}{k_{max} P_G^{in}}$ liq ext: $A = \frac{4 \mu_G}{r_e} \frac{1}{(1 - \delta / r_e)^4 \varphi^2} \frac{1}{k_{max} P_G^{in}}$
Conditions d'entrées	$z^* = 0$ $C_A^{*in} = 1$ $C_B^{*in} = 26.07$ $P_G^{in} = 1$
Conditions de sortie	$z^* = NTU_G$ $C_A^{*out} = 0.10495$ $C_B^{*out} = 420.3$ $P_G^{*out} = 0.952$

Tableau 5.13 – Définitions importantes relatives au système d'équations

Paramètre	Définition	Expression
Fraction molaire du réactif de la phase gaz	$\frac{\text{mole de A}}{\text{mole de gaz}}$	$x_A = C_{A-G} \frac{RT}{P_G}$
Efficacité de captage	$\frac{\text{mole de A transférée}}{\text{mole de A entrant}}$	$\eta = \frac{Q_G^{in} x_A^{in} - Q_G^{out} x_A^{out}}{Q_G^{in} x_A^{in}} = 1 - \frac{(1 - x_A^{in})}{(1 - x_A^{out}) \left(1 - \frac{\Delta P_G}{P_G^{in}}\right)} \frac{x_A^{out}}{x_A^{in}}$
Concentration molaire de réactif libre de B	$\frac{\text{mole de B non converti}}{\text{volume liquide}}$	$C_B = \frac{W_B \rho_L}{M_B} (1 - 2\alpha)$
Flux transféré moyen	$\frac{\text{mole de A transférée}}{\text{volume de réacteur}}$	$\bar{J}_A = \frac{v_G^{in} C_{A-G}^{in} \eta}{Z} = \frac{C_{A-G}^{in} \eta}{NTU_G} k_{max} a_{LG}$

Annexe E

L'Annexe E regroupe les résultats expérimentaux, obtenus sur les fibres PTFE et Oxyplus, utilisés pour évaluer les performances de prédiction des approches testés.

Module Oxyplus, 210 fibres, $\varphi=0,18$	Fraction massique de MEA (%)	Débit liquide (L/h)	Fraction volumique de CO2 à t0 (%)	Débit gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
	20	2,29	5	10	0,422	100
	20	2,29	5	15	0,632	100
	20	2,29	5	25	1,054	100
	20	2,29	5	20	0,843	100
	20	2,29	5	30	1,265	100
	20	2,29	5	40	1,686	98,2
	20	2,29	5	50	2,108	94,8
	20	2,29	5	30	1,265	100
	20	2,29	5	50	2,108	94,3
	20	2,29	5	70	2,951	76,1
	20	2,29	5	100	4,215	62,5

Module Oxyplus, 210 fibres, $\varphi=0,18$	Fraction massique de MEA (%)	Débit liquide (L/h)	Fraction volumique de CO2 à t0 (%)	Débit gaz (L/h)	Vitesse gaz (m/s)	Efficacité de captage (%)
	30	2,29	5	10	0,422	100
	30	2,29	5	20	0,843	100
	30	2,29	5	50	2,108	96,1
	30	2,29	5	70	2,951	87
	30	2,29	5	100	4,215	77,6
	30	2,29	5	10	0,422	100
	30	2,29	5	20	0,843	97
	30	2,29	5	50	2,108	92
	30	2,29	5	70	2,951	91
	30	2,29	5	100	4,215	100

Module PTFE, 119 fibres, $\varphi = 0,60$												
Débit liquide (mL/min)	Débit liquide (10^{-3} (m ³ /s))	Vitesse liquide (10^{-2} (m/s))	Fraction volumique de CO ₂ à t_s (%)	Débit gaz à t_s (mL/min)	Débit gaz à t_s (10^{-2} (m ³ /s))	Vitesse gaz à t_s (m/s)	Fraction volumique de CO ₂ à t_s (%)	Débit gaz à t_s (10^{-4} (m ³ /s))	Vitesse gaz à t_s (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO ₂ transféré (10^{-2} kg/(m ² .s))	kglob (10^{-4} (m/s))
10	1,67	0,97	15,2	100	0,20	0,04	0,1	0,12	0,02	99,61	1,14	1,32
10	1,67	0,97	15,4	25	0,05	0,01	0,3	0,05	0,01	98,05	0,30	0,43
10	1,67	0,97	15,2	200	0,40	0,08	0,1	0,25	0,05	99,59	2,32	2,80
10	1,67	0,97	15,0	50	0,10	0,02	0,2	0,06	0,01	99,23	0,59	0,60
10	1,67	0,97	15,1	150	0,30	0,06	0,1	0,18	0,04	99,61	1,77	2,04
10	1,67	0,97	14,7	500	1,04	0,21	0,2	0,79	0,16	98,97	5,87	7,49
10	1,67	0,97	15,0	6000	10,0	2,00	10,74	8,71	1,74	37,82	22,71	8,58
10	1,67	0,97	15,7	1500	2,36	0,47	4,78	1,93	0,39	75,08	10,8	5,55
10	1,67	0,97	14,9	3000	4,91	0,98	9	3,99	0,80	51,07	14,5	5,91
10	1,67	0,97	14,9	4500	7,39	1,48	9,18	6,44	1,29	46,16	19,6	8,27
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,06	0,10	0,02	99,79	1,12	1,30
50	8,33	4,82	15,6	25	0,05	0,01	0,08	0,05	0,01	99,49	0,31	0,56
50	8,33	4,82	14,9	200	0,39	0,08	0,08	0,21	0,04	99,71	2,24	2,57
50	8,33	4,82	14,8	50	0,10	0,02	0,14	0,05	0,01	99,48	0,56	0,59
50	8,33	4,82	14,5	150	0,29	0,06	0,16	0,17	0,03	99,34	1,62	1,80
50	8,33	4,82	15,0	100	0,20	0,04	0,18	0,11	0,02	99,31	1,13	1,17
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,1	0,11	0,02	99,60	1,09	1,28
50	8,33	4,82	14,9	3000	4,94	0,99	4,46	0,04	0,80	75,60	21,5	11,7
50	8,33	4,82	14,5	500	1,05	0,21	0,01	0,81	0,16	99,95	5,89	12,7
50	8,33	4,82	15,0	1500	2,37	0,47	3,12	1,89	0,38	83,48	11,6	7,06
50	8,33	4,82	14,7	4500	7,52	1,50	6,86	6,07	1,21	62,34	26,7	12,3
50	8,33	4,82	15,6	3000	5,07	1,01	4,4	4,05	0,81	77,44	23,7	12,5
50	8,33	4,82	14,8	6000	10,0	2,01	8,6	8,21	1,64	52,51	30,3	12,7
50	8,33	4,82	14,6	3000	4,88	0,98	5,2	0,04	0,81	70,53	19,5	10,2

Module PTFE, 119 fibres, $\varphi = 0,60$												
Débit liquide (mL/min)	Débit liquide (10^{-3} (m ³ /s))	Vitesse liquide (10^{-1} (m/s))	Fraction volumique de CO ₂ à t_s (%)	Débit gaz à t_s (mL/min)	Débit gaz à t_s (10^{-2} (m ³ /s))	Vitesse gaz à t_s (m/s)	Fraction volumique de CO ₂ à t_s (%)	Débit gaz à t_s (10^{-2} (m ³ /s))	Vitesse gaz à t_s (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO ₂ transféré (10^{-2} kg/(m ² .s))	kglob (10^{-1} (m/s))
10	1,67	0,97	15,2	100	0,20	0,04	0,1	0,12	0,02	99,61	1,14	1,32
10	1,67	0,97	15,4	25	0,05	0,01	0,3	0,05	0,01	98,05	0,30	0,43
10	1,67	0,97	15,2	200	0,40	0,08	0,1	0,25	0,05	99,59	2,32	2,80
10	1,67	0,97	15,0	50	0,10	0,02	0,2	0,06	0,01	99,23	0,59	0,60
10	1,67	0,97	15,1	150	0,30	0,06	0,1	0,18	0,04	99,61	1,77	2,04
10	1,67	0,97	14,7	500	1,04	0,21	0,2	0,79	0,16	98,97	5,87	7,49
10	1,67	0,97	15,0	6000	10,0	2,00	10,74	8,71	1,74	37,82	22 ?1	8,58
10	1,67	0,97	15,7	1500	2,36	0,47	4,78	1,93	0,39	75,08	10,8	5,55
10	1,67	0,97	14,9	3000	4,91	0,98	9	3,99	0,80	51,07	14,5	5,91
10	1,67	0,97	14,9	4500	7,39	1,48	9,18	6,44	1,29	46,16	19,6	8,27
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,06	0,10	0,02	99,79	1,12	1,30
50	8,33	4,82	15,6	25	0,05	0,01	0,08	0,05	0,01	99,49	0,31	0,56
50	8,33	4,82	14,9	200	0,39	0,08	0,08	0,21	0,04	99,71	2,24	2,57
50	8,33	4,82	14,8	50	0,10	0,02	0,14	0,05	0,01	99,48	0,56	0,59
50	8,33	4,82	14,5	150	0,29	0,06	0,16	0,17	0,03	99,34	1,62	1,80
50	8,33	4,82	15,0	100	0,20	0,04	0,18	0,11	0,02	99,31	1,13	1,17
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,1	0,11	0,02	99,60	1,09	1,28
50	8,33	4,82	14,9	3000	4,94	0,99	4,46	0,04	0,80	75,60	21,5	11,7
50	8,33	4,82	14,5	500	1,05	0,21	0,01	0,81	0,16	99,95	5,89	12,7
50	8,33	4,82	15,0	1500	2,37	0,47	3,12	1,89	0,38	83,48	11,6	7,06
50	8,33	4,82	14,7	4500	7,52	1,50	6,86	6,07	1,21	62,34	26,7	12,3
50	8,33	4,82	15,6	3000	5,07	1,01	4,4	4,05	0,81	77,44	23,7	12,5
50	8,33	4,82	14,8	6000	10,0	2,01	8,6	8,21	1,64	52,51	30,3	12,7
50	8,33	4,82	14,6	3000	4,88	0,98	5,2	0,04	0,81	70,53	19,5	10,2

		Efficacité de captage (%)				
Module PTFE, 27 fibres, $\varphi = 0,13$	Fraction volumique de CO_2 (%)	Fraction massique de MEA (%)	Débit liquide : $Q_L = 0.3 \text{ mL/min}$	Débit liquide : $Q_L = 0.5 \text{ mL/min}$	Débit liquide : $Q_L = 0.8 \text{ mL/min}$	Débit liquide : $Q_L = 1.0 \text{ mL/min}$
	15	0	0	0	0	0
		20	30,25	38,58	43,65	45,35
		30	39,62	43,92	46,49	50,62
		50	39,49	44,52	47,9	46,08
		70	25,02	24,75	26,53	26,18
		90	9,35	13,69	9,81	9,6

Module PTFE, 119 fibres, $\varphi=0,60$												
Débit liquide (mL/min)	Débit liquide ($10^{-3}(\text{m}^3/\text{s})$)	Vitesse liquide ($10^{-2}(\text{m/s})$)	Fraction volumique de CO_2 à t_0 (%)	Débit gaz à t_0 (mL/min)	Débit gaz à t_0 ($10^{-2}(\text{m}^3/\text{s})$)	Vitesse gaz à t_0 (m/s)	Fraction volumique de CO_2 à t_0 (%)	Débit gaz à t_0 ($10^{-2}(\text{m}^3/\text{s})$)	Vitesse gaz à t_0 (m/s)	Efficacité de captage (%)	Flux de CO_2 transféré ($10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2.\text{s})$)	kglob ($10^{-2}(\text{m/s})$)
10	1,67	0,97	15,2	100	0,20	0,04	0,1	0,12	0,02	99,61	1,14	1,32
10	1,67	0,97	15,4	25	0,05	0,01	0,3	0,05	0,01	98,05	0,30	0,43
10	1,67	0,97	15,2	200	0,40	0,08	0,1	0,25	0,05	99,59	2,32	2,80
10	1,67	0,97	15,0	50	0,10	0,02	0,2	0,06	0,01	99,23	0,59	0,60
10	1,67	0,97	15,1	150	0,30	0,06	0,1	0,18	0,04	99,61	1,77	2,04
10	1,67	0,97	14,7	500	1,04	0,21	0,2	0,79	0,16	98,97	5,87	7,49
10	1,67	0,97	15,0	6000	10,0	2,00	10,74	8,71	1,74	37,82	22,71	8,58
10	1,67	0,97	15,7	1500	2,36	0,47	4,78	1,93	0,39	75,08	10,8	5,55
10	1,67	0,97	14,9	3000	4,91	0,98	9	3,99	0,80	51,07	14,5	5,91
10	1,67	0,97	14,9	4500	7,39	1,48	9,18	6,44	1,29	46,16	19,6	8,27
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,06	0,10	0,02	99,79	1,12	1,30
50	8,33	4,82	15,6	25	0,05	0,01	0,08	0,05	0,01	99,49	0,31	0,56
50	8,33	4,82	14,9	200	0,39	0,08	0,08	0,21	0,04	99,71	2,24	2,57
50	8,33	4,82	14,8	50	0,10	0,02	0,14	0,05	0,01	99,48	0,56	0,59
50	8,33	4,82	14,5	150	0,29	0,06	0,16	0,17	0,03	99,34	1,62	1,80
50	8,33	4,82	15,0	100	0,20	0,04	0,18	0,11	0,02	99,31	1,13	1,17
50	8,33	4,82	15,0	100	0,19	0,04	0,1	0,11	0,02	99,60	1,09	1,28
50	8,33	4,82	14,9	3000	4,94	0,99	4,46	0,04	0,80	75,60	21,5	11,7
50	8,33	4,82	14,5	500	1,05	0,21	0,01	0,81	0,16	99,95	5,89	12,7
50	8,33	4,82	15,0	1500	2,37	0,47	3,12	1,89	0,38	83,48	11,6	7,06
50	8,33	4,82	14,7	4500	7,52	1,50	6,86	6,07	1,21	62,34	26,7	12,3
50	8,33	4,82	15,6	3000	5,07	1,01	4,4	4,05	0,81	77,44	23,7	12,5
50	8,33	4,82	14,8	6000	10,0	2,01	8,6	8,21	1,64	52,51	30,3	12,7
50	8,33	4,82	14,6	3000	4,88	0,98	5,2	0,04	0,81	70,53	19,5	10,2

Annexe F

L'Annexe F présente la détermination des propriétés physico-chimiques du système CO₂-N₂-H₂O-MEA.

Masse volumique de la phase liquide (Cheng et al., 1996)

$$\rho_{H_2O} = 1002,3 - 0,1321 (T - 273,15) - 0,00308 (T - 273,15)^2 \quad (5.5)$$

$$\rho_{MEA} = 1023,75 - 0,5575 (T - 273,15) - 0,00187 (T - 273,15)^2 \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \rho_l = & (1 - w_{MEA}) \rho_{H_2O} + w_{MEA} \rho_{MEA} \\ & + w_{MEA} (1 - w_{MEA}) \left(5,8430 + 0,3139 (T - 273,15) + \frac{510,6409 w_{MEA}}{T^{0,45}} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Avec :

- ρ : masse volumique (kg.m⁻³)
- T : température (K)
- w_{MEA} : fraction massique de MEA dans la phase liquide (-)

Viscosité dynamique de la phase liquide (Cheng et al., 1996)

$$\mu_{H_2O} = \exp \left(\frac{897,9879}{T^{0,6542} + 78,1912} - \frac{17,6724}{T^{0,004707}} \right) \quad (5.8)$$

$$\mu_{MEA} = \exp \left(\frac{726,0733}{T^{0,5297} + 22,0293} - \frac{35,3832}{T^{0,0488}} \right) \quad (5.9)$$

$$\mu_l = \mu_{H_2O}^{(1-w_{MEA})} \mu_{MEA}^{(w_{MEA})} \exp \left(\frac{12,70 w_{MEA}^{2,650} (1 - w_{MEA})^{1,1812}}{T^{0,3314}} \right) \quad (5.10)$$

Avec :

- μ : viscosité dynamique (Pa.s)
- T : température (K)
- w_{MEA} : fraction massique de MEA dans la phase liquide (-)

Coefficient de diffusion du CO₂ dans la phase liquide (Versteeg et van Swaaij, 1988)

$$D_{CO_2, H_2O} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \quad (5.11)$$

$$D_{N_2O, H_2O} = 5,06 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2371}{T}\right) \quad (5.12)$$

$$D_{N_2O, MEA} = D_{N_2O, H_2O} \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_l}\right)^{0,80} \quad (5.13)$$

$$D_l = D_{N_2O, MEA} \frac{D_{CO_2, H_2O}}{D_{N_2O, H_2O}} \quad (5.14)$$

Avec D le coefficient de diffusion (m².s⁻¹).

Coefficient de diffusion de la MEA dans la phase liquide (Snijder et al., 1993)

$$D_{MEA} = \exp\left(-13,275 - \frac{2198,3}{T} - 7,8142 \cdot 10^{-5} C_{MEA,l}^{tot}\right) \quad (5.15)$$

La concentration en MEA totale est définie par :

$$C_{MEA,l}^{tot} = \frac{w_{MEA} \rho_l}{M_{MEA}} \quad (5.16)$$

Avec :

- $C_{MEA,l}^{tot}$: concentration totale (libre + convertie) en MEA dans la phase liquide (mol.m⁻³)
- w_{MEA} : fraction massique totale de MEA dans la phase liquide (-)
- M_{MEA} : masse molaire de la MEA, $M_{MEA} = 61,08$ g.mol⁻¹

Le domaine de validité de cette équation est :

- $43 \text{ mol.m}^{-3} \leq C_{MEA,l}^{tot} \leq 5016 \text{ mol.m}^{-3}$
- $298 \text{ K} \leq T \leq 333 \text{ K}$

Coefficient de partage m (Ma'mum et Svendsen, 2009)

$$\left(\frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}}\right)_{H_2O} = \exp\left(-118,7848 + \frac{2580,65}{T} + 21,6287 \ln(T) - 0,044901 T\right) \quad (5.17)$$

$$(H_{N_2O})_{MEA \text{ 30}\%mass.} = \exp\left(-4052,21 + \frac{110950}{T} + 704,824 \ln(T) - 1,097938 T\right) \quad (5.18)$$

$$(H_{CO_2})_{MEA\ 30\%mass.} = (H_{N_2O})_{MEA\ 30\%mass.} \left(\frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}} \right)_{H_2O} \quad (5.19)$$

$$m = \frac{RT}{(H_{CO_2})_{MEA\ 30\%mass.}} \quad (5.20)$$

Avec :

- H : coefficient de la loi de Henry (Pa.m³.mol⁻¹)
- m : coefficient de partage (-)
- R : Constante de la loi des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹)

Constante cinétique de réaction (Versteeg et van Swaaij, 1996)

$$kr_{MEA} = 9,77 \cdot 10^{-7} \exp \left(\frac{-4955,16}{T} \right) \quad (5.21)$$

Avec kr_{MEA} la constante cinétique de réaction entre le CO₂ et la MEA (m³.mol⁻¹.s⁻¹).

Viscosité dynamique de la phase gaz (Chung et al., 1984 et 1988 dans Poling et al., 2000)

$$\mu_g = \frac{26,69 \text{ Fcm } (M_m T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_m^2 \Omega_v} 10^{-7} \quad (5.22)$$

L'équation (5.22) nécessite la définition des paramètres suivants : - Le diamètre dur de la sphère (σ), avec Vc le volume critique (cm³.mol⁻¹, Vc_{CO₂}=94,07 et Vc_{N₂}=90,10)

$$\sigma_{CO_2} = 0,809 (Vc_{CO_2})^{\frac{1}{2}} \quad (5.23)$$

$$\sigma_{N_2} = 0,809 (Vc_{N_2})^{\frac{1}{2}} \quad (5.24)$$

$$\sigma_{CO_2-N_2} = 1 (\sigma_{N_2} \sigma_{CO_2})^{\frac{1}{2}} \quad (5.25)$$

$$\sigma_m = \sqrt[3]{y_{CO_2}^2 \sigma_{CO_2}^3 + y_{N_2}^2 \sigma_{N_2}^3 + 2 y_{CO_2} y_{N_2} \sigma_{CO_2-N_2}^3} \quad (5.26)$$

- Le paramètre $\frac{\varepsilon}{k}$ défini par le rapport entre l'énergie potentielle minimum de la paire (ε) et la constante de Boltzmann (k). Avec Tc la température critique (K, Tc_{CO₂}=304,12 et Tc_{N₂}=126,20)

$$\frac{\varepsilon_{CO_2}}{k} = \frac{Tc_{CO_2}}{1,2593} \quad (5.27)$$

$$\frac{\varepsilon_{N_2}}{k} = \frac{Tc_{N_2}}{1,2593} \quad (5.28)$$

$$\frac{\varepsilon_{CO_2-N_2}}{k} = 1 \left(\frac{\varepsilon_{CO_2}}{k} \frac{\varepsilon_{N_2}}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.29)$$

$$\frac{\varepsilon_m}{k} = \frac{y_{CO_2}^2 \frac{\varepsilon_{CO_2}}{k} \sigma_{CO_2}^3 + y_{N_2}^2 \frac{\varepsilon_{N_2}}{k} \sigma_{N_2}^3 + 2 y_{CO_2} y_{N_2} \frac{\varepsilon_{CO_2-N_2}}{k} \sigma_{CO_2-N_2}^3}{\sigma_m^3} \quad (5.30)$$

- Le facteur acentrique (-, $\omega_{CO_2}=0,0228$ et $\omega_{N_2}=0,040$ selon Vidal J., 1997)

$$\omega_{CO_2-N_2} = \frac{\omega_{CO_2} + \omega_{N_2}}{2} \quad (5.31)$$

$$\omega_m = \frac{y_{CO_2}^2 \omega_{CO_2} \sigma_{CO_2}^3 + y_{N_2}^2 \omega_{N_2} \sigma_{N_2}^3 + 2 y_{CO_2} y_{N_2} \omega_{CO_2-N_2} \sigma_{CO_2-N_2}^3}{\sigma_m^3} \quad (5.32)$$

- Le paramètre Ki (-)

$$Ki_{CO_2-N_2} = (Ki_{CO_2} + Ki_{N_2})^{\frac{1}{2}} \quad (5.33)$$

$$Ki_m = y_{CO_2}^2 Ki_{CO_2} + y_{N_2}^2 Ki_{N_2} + 2 y_{CO_2} y_{N_2} Ki_{CO_2-N_2} \quad (5.34)$$

- La masse molaire de la phase gaz (g.mol⁻¹)

$$M_{CO_2-N_2} = \frac{2 M_{CO_2} M_{N_2}}{M_{CO_2} + M_{N_2}} \quad (5.35)$$

$$M_m = \left[\frac{y_{CO_2}^2 \frac{\varepsilon_{CO_2}}{k} \sigma_{CO_2}^2 M_{CO_2}^{\frac{1}{2}} + y_{N_2}^2 \frac{\varepsilon_{N_2}}{k} \sigma_{N_2}^2 M_{N_2}^{\frac{1}{2}} + 2 y_{CO_2} y_{N_2} \frac{\varepsilon_{CO_2-N_2}}{k} \sigma_{CO_2-N_2}^2 M_{CO_2-N_2}^{\frac{1}{2}}}{\frac{\varepsilon_m}{k} \sigma_m^2} \right]^2 \quad (5.36)$$

- Le paramètre Fcm (-)

$$Fcm = 1 - 0,275 \omega_m + Ki_m \quad (5.37)$$

- La température corrigée (K)

$$T_m^* = \frac{T}{\frac{\varepsilon_m}{k}} \quad (5.38)$$

- Le paramètre Ω (-)

$$\Omega_v = 1,16145 (T_m^*)^{-0,14874} 0,52487 \exp(-0,77320 T_m^*) + 2,16178 \exp(-2,43787 T_m^*) \quad (5.39)$$

Coefficient de diffusion du CO₂ dans la phase gaz (Wilke et Lee., 1955 dans Poling et al., 2000)

$$D_g = \frac{\left(3,03 - \frac{0,98}{M_{CO_2-N_2}^{\frac{1}{2}}} \right) 10^{-7} T^{\frac{3}{2}}}{P M_{CO_2-N_2}^{\frac{1}{2}} \sigma_{CO_2-N_2}^2 \Omega_D} \quad (5.40)$$

Avec le paramètre Ω_D défini par :

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T^*)} + \frac{1,16474}{\exp(3,89411 T^*)} \quad (5.41)$$

Annexe G

L'Annexe G regroupe les résultats modélisés non présentés et leur comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus.

Modèle 1D

La figure (5.9) présente les résultats des simulations avec le modèle 1D pour un fort taux de charge de la MEA (supérieur à 0,30). Une valeur de k_m est déterminée pour chaque ensemble de conditions opératoires. Ainsi, les valeurs de k_m estimées, tout comme l'efficacité de captage, présentent un maximum pour une fraction de MEA de 0,30-0,50.

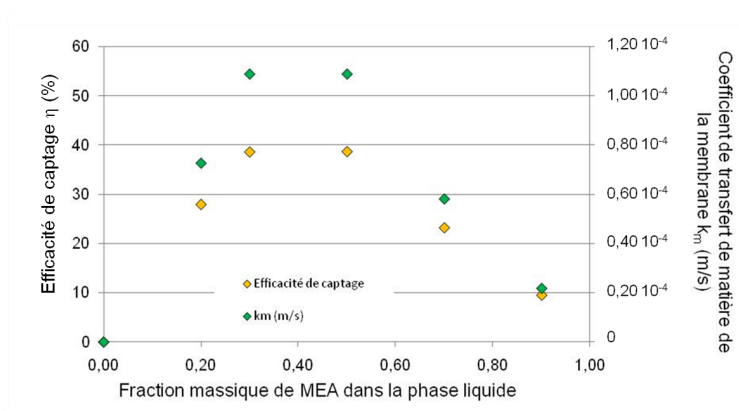


FIGURE 5.9 – Simulation des résultats obtenus avec un fort taux de charge de la MEA avec le modèle 1D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., $Q_l = 3$ mL/min

Modèle 1D-2D

La figure (5.10) présente les résultats simulés pour différentes fraction de CO_2 dans la phase gaz. Deux valeurs de k_m ont ici été estimées afin d'ajuster les résultats simulés aux résultats expérimentaux.

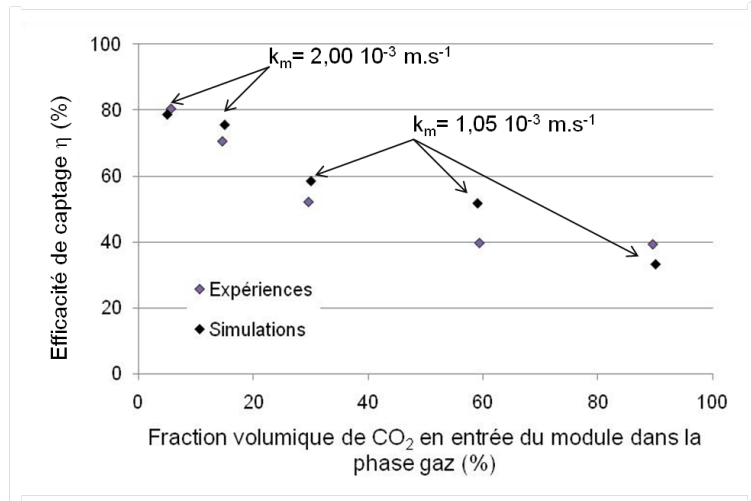


FIGURE 5.10 – Simulation des résultats obtenus pour différentes compositions de la phase gaz avec le modèle 1D-2D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$

La figure (5.11) présente les résultats des simulations avec le modèle 1D-2D pour un fort taux de charge de la MEA (supérieur à 0,30%). Pour ce modèle également, une valeur de k_m est estimée pour chaque ensemble de conditions opératoires. Les valeurs de k_m obtenues présentent aussi une valeur maximum pour une fraction de MEA de 0,30-0,50.

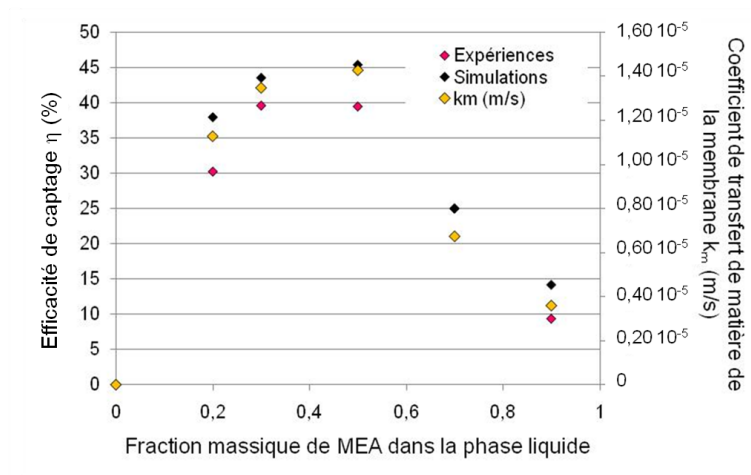


FIGURE 5.11 – Simulation des résultats obtenus avec un fort taux ed charge de la MEA avec le modèle 1D-2D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO₂ 15%vol., $Q_l = 3 \text{ mL/min}$

Modèle 2D

La figure (5.10) présente les résultats simulés pour différentes fraction de CO_2 dans la phase avec le modèle 2D. Deux valeurs de k_m ont ici été évaluées afin d'ajuster les résultats simulés aux résultats expérimentaux.

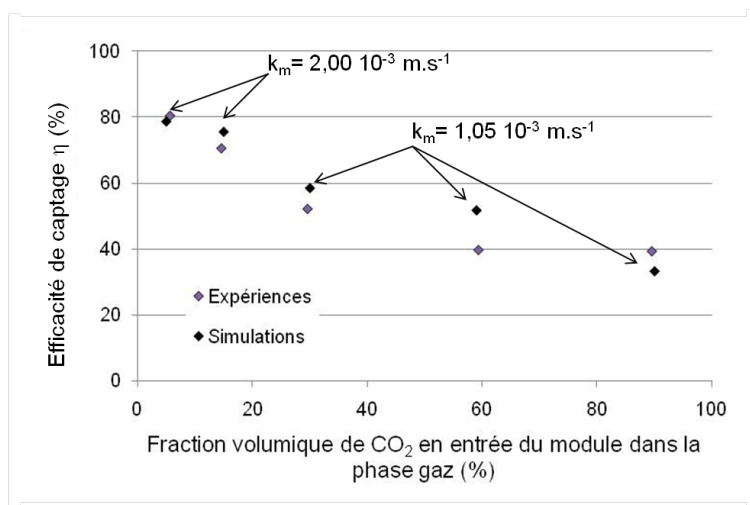


FIGURE 5.12 – Simulation des résultats obtenus pour différentes compositions de la phase gaz avec le modèle 2D, module PTFE, $\varphi = 0,60$, MEA 30%mass., $u_l = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$, $u_g = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$

La figure (5.13) présente les résultats des simulations avec le modèle 2D pour un fort taux de charge de la MEA (supérieur à 0,30). Dans le cas de ce modèle aussi, une valeur de k_m est estimée pour chaque jeu de conditions opératoires. Les valeurs de k_m déterminées présentent également une valeur maximum pour une fraction de MEA de 0,30-0,50.

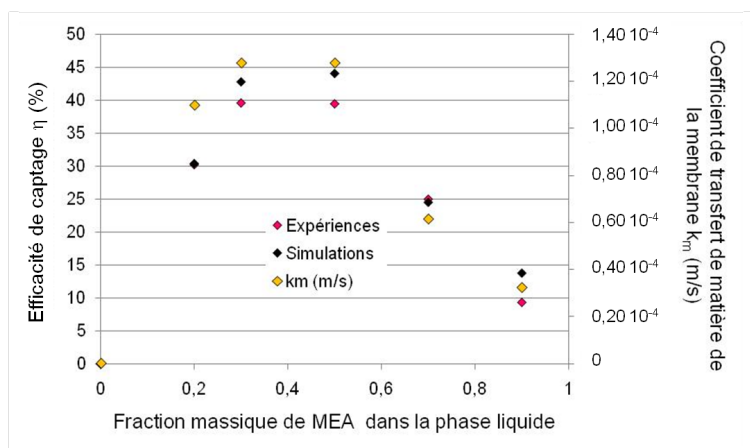


FIGURE 5.13 – Simulation des résultats obtenus avec un fort taux de conversion de la MEA avec le modèle 2D, module PTFE, $\varphi = 0,13$, CO_2 15%vol., $Q_l = 3 \text{ mL/min}$

Publications et Communications Scientifiques

Publications dans des revues internationales à comité de relecture

Chabanon E., Favre E., Roizard D.
Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture : A comparative study of wetting resistance on long time scales, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 8237-8244.

Chabanon E., Bouallou C., Remigy J.C, Lasseguette E., Medina Y., Favre E., Nguyen P.T., Roizard D.,
Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption, Energy Procedia 4 (2011) 1769-1776.

E. Lasseguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Roucha, J.C. Remigy, V. Teplyakov, V. Khotimskiy, C. Bouallou, E. Chabanon, O. Lorain, P.T. Nguyen, D. Roizard, et E. Favre
Contacteurs membranaires pour le captage de CO₂, Récents Progrès en Génie des Procédés, Mempro IV 100 (2010) 152-158.

Communication orale à des congrès internationaux avec acte

T. Kallas, E. Chabanon, G. Germain, C. Bouallou
Experimental Study of CO₂ Absorption in a Hollow Fiber Membrane Contactor, Pres'09, Rome, Italie, 10-13 Mai 2009.

Communications orales sans actes

E. Chabanon, D. Roizard, E. Favre
Used of composites and microporous hollow fibers membranes contactors for CO₂ postcombustion capture on long time scale, AIChE annual meeting, Minneapolis, Etats-Unis, 16-21 Octobre 2011.

E. Chabanon, E. Favre, O. Lorain, E. Kimball, E. Goetheer, A Al-Azki, N. Booth, R. Mercier, D. Ferre, A. Gomez, P. Broutin
Hollow fiber membrane contactors for CO₂ capture : experimentation on mini-modules and a 10 m² module, modelling and up-scaling to CO₂ capture for an 800 MWe coal power station, CO₂NET Annual Seminar 2011, Londres, Royaume-Uni, 24-26 Mai 2011.

Présentations de poster

E. Lasseuguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Rouch, J.C. Remigy, V. Teplyakov, V. Khotimskiy, C. Bouallou, E. Chabanon, O. Lorain, P.T. Nguyen, D. Roizard, E.Favre
Contacteurs membranaires pour le captage du CO₂, Mempro IV, Aix-En-Provence, France, 6-8 Octobre 2010.

E. Chabanon, C. Bouallou, J.C. Remigy, E. Lasseuguette, Y. Medina, E. Favre, P.T. Nguyen, D. Roizard
Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption, GHGT-10, Amsterdam, Pays-bas, 19-23 Septembre 2010.

E.Chabanon, E. Lasseuguette, J.C. Remigy, E. Favre, D. Roizard
Ageing of membrane contactors for post-combustion carbon dioxide capture in amine solvents : comparison between microporous and composite hollow fibers, ICOM, Amsterdam, Pays-bas, 23-29 Juillet 2011.

Délivrables de projet

Projet Européen CESAR : Delivrable D.1.3.4. ; Présentation des résultats au technical meeting, Brindisi, Italie, 24-25 Novembre 2010.

Projet ANR CICADI : Délivrables Jalons 4 et 5.

GHGT-10

Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption

E. Chabanon^a, C. Bouallou^a, J.C Remigy^b, E. Lasseuguette^b, Y. Medina^b
E. Favre^c, P.T. Nguyen^c, D. Roizard^c

^aCentre Energétique et Procédés (CEP) MINES ParisTech, 60 boulevard Saint Michel 75006 Paris, France

^bLaboratoire de Génie Chimique (LGC) Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse, France

^cLaboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP UPR 3349-Nancy Université), ENSIC-BP 451, 1 rue Grandville, 54001 Nancy Cédex, France

Abstract

The absorption of CO₂ from a CO₂/N₂ mixture is investigated using a membrane gas absorption process. In order to avoid any wetting problem and maintain optimal the removal efficiency, composite membranes, with a porous support coated by a dense layer, are used. Two composite membranes are studied: Oxyplus[®] and a polypropylene (PP) porous fiber coated by poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP). The influence of some parameters on the CO₂ removal efficiency is explored.

A lower removal efficiencies is obtained with a PP-PTMSP fiber compared with Oxyplus[®] because of a PTMSP layer thickness four times larger than the dense layer of Oxyplus[®] fibers. Indeed, this dense layer is the key parameter which controls the membrane resistance. Experiments achieved validate the resistance of the membrane to the wettability. Increasing the liquid flow raises the removal efficiency of at least 5 %. This one is higher than 90 %. In the Oxyplus[®] module case, similar removal efficiencies are obtained, around 99 %, with the blend of methyldiethanolamine and triethylene tetramine (MDEA+TETA) and with monoethanolamine (MEA) for gas velocities lower than 0.84 m.s⁻¹. A 363 K regeneration temperature of liquid phase and 2 bar is sufficient to maintain a 90 % CO₂ removal efficiency.

© 2011 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Composite membrane, PTMSP dense layer, continuous CO₂ absorption-desorption cycles

1. Introduction

Reduction of greenhouse gas concentration in atmosphere, especially CO₂, is one of the great aims of the XXIth century. The capture is the most expensive step of the capture storage chain (CCS). And it has been the object of many projects developed during the last two decades. Thus, hollow fiber membrane contactors (HFMC) have been investigated as an alternative processes to

packed columns [1, 5]. Indeed, the HFMC interfacial area is easily known and remains constant. Thus, the process is easier to scale-up because it does not depend on the operating conditions such as the temperature or the flow rate. The HFMC is a compact process which should help to reduce both absorber and stripper units size by 65 % [11, 16]. The gas and the liquid phases are controlled independently. Thus, the operational flexibility is higher for the HFMC than the packed columns. Nevertheless, HFMC is not a selective process by itself [1-5], that is why it is combined with a chemical absorption in case of the postcombustion capture.

The liquid phase is generally an aqueous solution of alkanolamine, mainly MEA solutions. Thus, it is the liquid phase and especially reaction with CO₂ which is the driving force of the mass transfer. Moreover, the conventional microporous fibers are very sensitive to pores wetting by the liquid phase. The membrane wetting leads to a decrease of the removal efficiency [6-10]. This is why composite dense membranes have been investigated. They avoid the pore wetting by using a porous support coated by a dense layer which is totally impermeable to the liquid phase and does not react with it.

2. Experimental section

A commercial composite membrane, commercialized by Membrana (Oxyplus[®]), is used as reference. A dense outer layer in polymethylpentene (PMP) coats a support of polypropylene (PP). Results obtained are compared with a composite membrane developed by LGC and LRGP. A support of PP is coated by a dense outer layer of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), (PP-PTMSP). The support is a microporous hollow fiber also commercialized by Membrana (Oxyphan[®]). Hollow fiber modules have been prepared at the LGC at a laboratory scale. Table 1 presents the geometrical characteristics of membrane modules which are studied.

Table 1: Data on hollow fiber modules

	Oxyplus [®] 210	Oxyplus [®] 290	Oxyplus [®] 463	Oxyplus [®] 579	PP- PTMSP
Number of fibers	210	290	463	579	210
Shell i.d. (m)	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
Fiber o.d (μm)	380	380	380	380	385
Fiber thickness (μm)	90	90	90	90	52.5
Layer thickness (μm)	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	2.5
Support thickness (μm)	~86.5	~86.5	~86.5	~86.5	50
Fiber Length (m)	0.240	0.205	0.143	0.120	0.286
Interfacial area (m ² /m ³)	0.75	1.21	2.77	4.12	0.64
Packing fraction, ϕ	0.18	0.25	0.40	0.50	0.18

The experimental set-up is shown in Fig. 1 [14]. The dense layer keeps the non-wetted condition necessary to have the optimal removal efficiency [11]. The gas stream is introduced in the lumen side of fibers [12, 13] in counter-current flow to have the optimal removal efficiency [6, 11]. CO₂ transfers from CO₂/N₂ mixture through the membrane into the liquid in the shell side where it is absorbed. The CO₂ concentration is measured at the outlet of the module by gas chromatography (GC). A by-pass system is used to measure the CO₂ concentration inlet of the module. The loaded solvent is regenerated in a boiler and used for a new absorption-desorption cycle. 30 min are required to reach the steady state of the liquid phase before absorption starts. The CO₂ absorption follows during 50 min. Three types of liquid solvents are considered: an aqueous solution of a primary alkanolamine: MEA (20 and 30 %wt.), an aqueous solution of a tertiary alkanolamine:

MDEA (25 and 50 %wt.) and an aqueous blend developed by CEP: MDEA (18 and 25 %wt.) with a primary alkanolamine: TETA (6 %wt.) (Fig. 2).

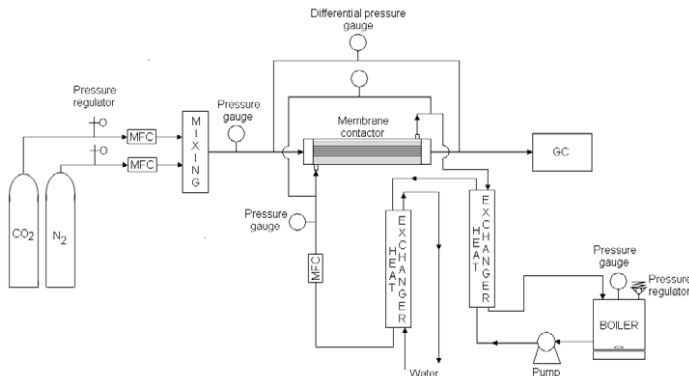


Fig. 1: Experimental set-up

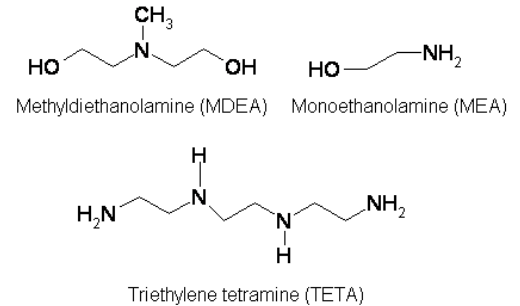


Fig. 2: Chemical solvents structures

3. Results and discussions

A series of experiments are conducted to study CO₂ removal for postcombustion capture. The influence of some parameters is investigated: gas and liquid velocities, solvent concentration, module packing fraction, layer type or the regeneration temperature. The removal efficiency is expressed as:

$$\eta = \frac{(C_{CO_2}^{in} - C_{CO_2}^{out})}{C_{CO_2}^{in}} \times 100$$

Where $C_{CO_2}^{in}$ and $C_{CO_2}^{out}$ are the CO₂ concentration in the gas stream inlet and outlet of the hollow fiber membrane contactor.

3.1. Influence of velocities

The influence of the velocity and the amine mass fraction are presented in Figs. 3 and 4. A 5% CO₂ volume fraction in feed gas is applied.

Results obtained with a 20 %wt. MEA (Fig. 3.) solution show a significant decrease of the removal efficiency at a low liquid velocity (0.006 m.s⁻¹) and a gas velocity higher than 0.50 m.s⁻¹. But the removal efficiency is higher than 90 %. In fact, the liquid mass transfer resistance is low for the high liquid velocity (0.017 m.s⁻¹) because of a lowest limit liquid layer thickness. The high liquid velocity can also lead to a better distribution of the liquid phase in the shell side.

Nevertheless, rising gas velocity reduces the removal efficiency because of a lower contact time between the two phases. This effect is more significant with MDEA solution. This is due to a lower kinetic reaction with CO₂ than the MEA.

It can be clearly seen on Fig. 4 that the higher removal efficiencies are obtained with the blend than with MDEA solutions. The TETA activator action on the CO₂ removal efficiency is demonstrated.

Regarding the alkanolamine, increasing the MDEA mass fraction in blend has no significant effect on the removal efficiency because the CO₂ mass transfer is governed by the reaction CO₂-TETA. Furthermore, the CO₂ removal efficiency measured with the blend is equivalent to the efficiency measured with MEA aqueous solutions. No significant effect is observed with increase the MEA mass fraction. But, in case of MDEA aqueous solution, increased the alkanolamine mass fraction allows rising the removal efficiency. This is because a higher MDEA quantity is

free to react with CO₂. A raise by two of the MDEA mass fraction raises the CO₂ removal efficiency by a factor of 1.5.

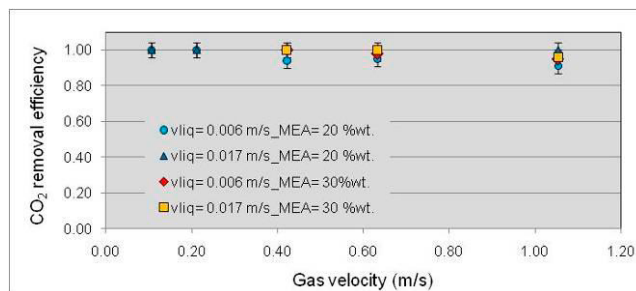


Fig 3: Influence of the gas and liquid velocities on the CO₂ removal efficiency with MEA, Oxyplus[®] 210 module, CO₂= 5 %, T = 295 K, P = 200 kPa.

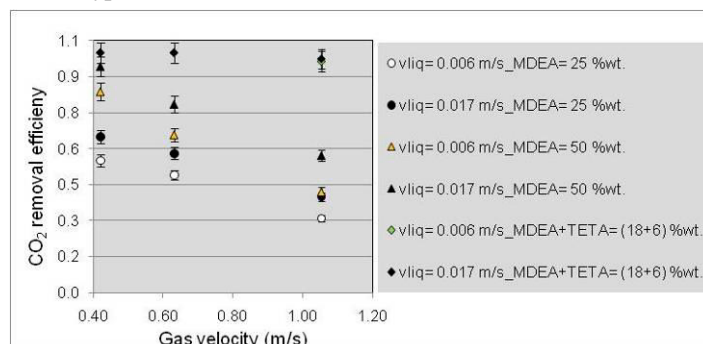


Fig 4: Influence of the phase velocities on the CO₂ removal efficiency with MDEA and MDEA + TETA, Oxyplus[®] 210 module, CO₂= 5 %, T = 295 K, P = 200 kPa.

3.2. Influence of packing fraction

The same liquid cross section for all modules is required to study influence of the packing fraction on the CO₂ removal efficiency. Experiments are conducted with a 5% CO₂ volume fraction in the gas phase and a 1.05 m.s⁻¹ gas velocity. Two liquid phases (a 30%wt MEA solution and a (18+6) %wt MDEA+TETA solution) and two liquid velocities (0.006 and 0.017 m.s⁻¹) are investigated. The modules characteristics are presented in Table 1.

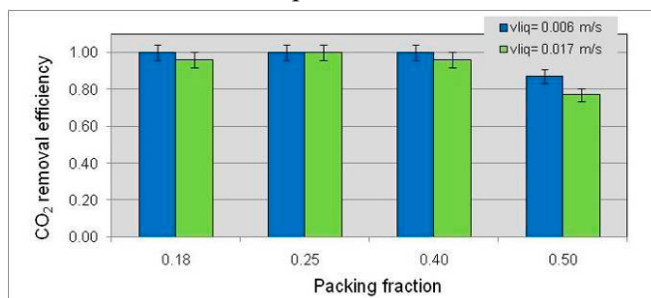


Fig.5: Influence of the module packing fraction on the CO₂ removal efficiency, Oxyplus[®] modules, liquid phase: MEA= 30%wt., T = 295K, P = 200 kPa

Results obtained (Fig. 5) for a packing fraction between 18 and 40 % allows having CO₂ removal efficiency higher than 90 %. But, if the packing fraction is higher than 40 % then the removal efficiency decreases. This can be explained by the creation of preferential channels around fibers bundles which decrease the overall mass transfer coefficient and the removal efficiency. These results are confirmed by results obtained with the blend of alkanolamines presented in Fig.6.

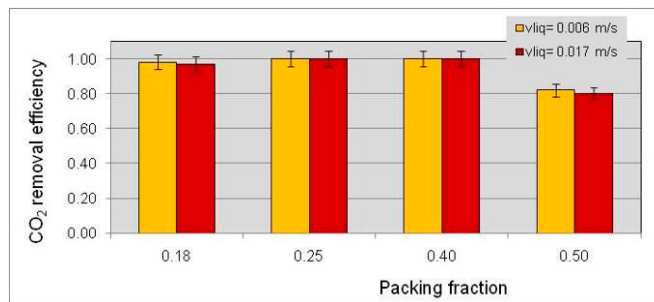


Fig.6: Influence of the packing fraction on the CO₂ removal efficiency with blend , Oxyplus® modules, liquid phase: MDEA+TETA= (18+6) %wt., T = 295K, P = 200 kPa

3.3. Influence of CO₂ fraction in the gas phase

Two CO₂ volume fractions (5 and 15 %), a 0.006 m.s⁻¹ liquid velocity and three liquid phases (MEA, MDEA and MDEA+TETA) are considered.

The CO₂ removal efficiency is equivalent for a gas velocity range from 0.40 to 0.9 m.s⁻¹ for both MEA and MDEA+TETA liquid phase (Fig. 9) and whatever the CO₂ volume fraction. A gas velocity higher than 0.9 m.s⁻¹ leads to a reduce of the CO₂ removal efficiency which is more significant for a 15 % CO₂ volume fraction. But the results are still equivalent for MEA and MDEA+TETA solutions; the CO₂ removal efficiencies are higher than 80 %.

Regarding MDEA aqueous solution, the removal efficiency is higher for the lower CO₂ volume fraction due to a lower kinetic reaction between CO₂ and MDEA. But for both CO₂ volume fraction used, the removal efficiency decreases with the raise of the gas velocity (Fig. 7).

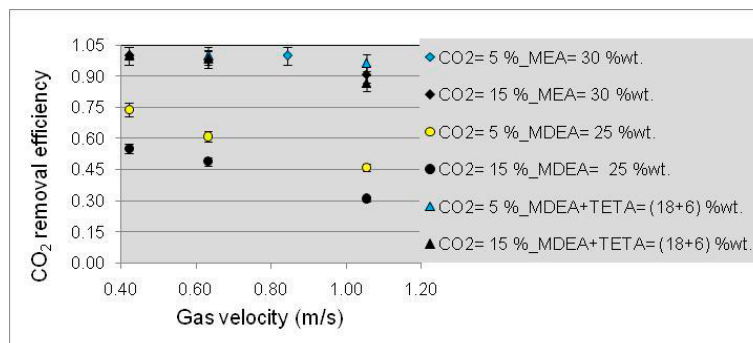


Fig.7: Influence of the feed CO₂ volume fraction on the removal efficiency, Oxyplus® 210 module, T = 295 K, P = 200 kPa, v_{liq} = 0.006m.s⁻¹.

3.4. Influence of regeneration temperature

Experimental set-up allows measuring continuous absorption-desorption of CO₂ cycle. Influence of the regeneration temperature on the removal efficiency is investigated. A 30%wt. MEA solution beforehand loaded with CO₂ is used as liquid phase. For 7 hours, CO₂ absorption-desorption is measured by determination of carbonatation ratio, which is the amine fraction reacting with CO₂, using a correlation presented by [15]:

$$\alpha = 1 - 0.28315 \text{ pH} - 0.005663 \text{ T} - 273.15 - 0.021375 \text{ w}_{\text{MEA}} - 12.1046 \text{ T} - 3.33843 \quad (1)$$

Where α is the carbonatation ratio (-), pH is the pH of liquid phase (-), T is the liquid temperature (K), and w_{MEA} is the MEA mass fraction in liquid phase (%w/w).

A 15 % CO₂ volume fraction in the gas phase, a 1.05 m.s⁻¹ gas velocity and a 0.017 m.s⁻¹ liquid velocity are considered. Three regeneration temperatures are studied: 363, 373 and 383 K.

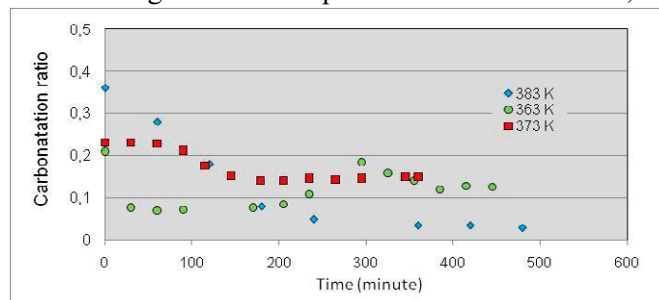


Fig. 8: Influence of the loaded liquid regeneration on the carbonatation ratio, P = 200 kPa.
 Oxyplus® 210 module, MEA = 30 %wt. CO₂ = 15 %, v_{gas} = 1.05 m.s⁻¹, v_{liq} = 0.017 m.s⁻¹

Fig.8. shows the influence of temperature on the loaded liquid regeneration. A 383 K temperature allowed a complete regeneration of the liquid phase with a 0.4 initial carbonatation ratio. The removal efficiency was 89 %. A similar value is obtained for non-loaded conditions.

But a 363 or 373 K temperature leads to a decrease of the carbonation ratio up to a limit value which corresponds to the residual carbonatation ratio. In both cases, a 90 % removal efficiency is measured which is equivalent to results obtained in non-loaded conditions.

So, a 363 K regeneration temperature is enough to maintain a residual carbonation ratio and the CO₂ removal efficiency obtained in non-loaded conditions.

3.5. *Nature of dense outer layer.*

Two dense layers are investigated: a PTMSP layer and a PMP layer. Both have been coated on a PP support. The PTMSP is a polymer which is highly permeable to CO₂ (around 20 000 Barrer against 500 Barrer for PMP).

Fig. 9 shows a high removal efficiency for the lowest CO₂ fraction in the gas phase, similarly to Oxyplus® modules. Results obtained show that for the high gas velocities, the decrease of the CO₂ removal efficiency is more significant compared to Oxyplus® modules. This is probably due to the fact that thickness of PTMPS is around four times larger than thickness of PMP on the same support. The membrane resistance is thus governed by the layer thickness. As this is a dense material, the most important parameter is its permeability coefficient to CO₂.

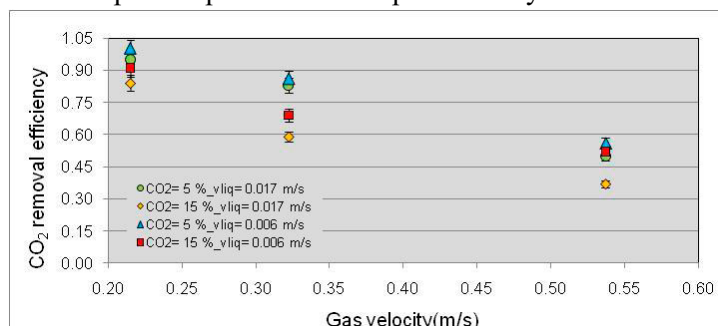


Fig.9: Influence of the CO₂ volume fraction and phases velocities on the CO₂ removal efficiency,
 PP-PTMSP module, MEA = 30 %wt., T = 295 K, P = 200 kPa

4. Conclusion

These preliminary results show that composite membranes can achieve promising performance for CO₂ postcombustion capture. These fibers are composed of a porous support coated by a

dense outer layer. The influence of several parameters on CO₂ removal efficiency has been studied: phase compositions, phase velocities, packing fraction and nature of layer. Three liquid phases has been used: MEA, MDEA and MDEA+TETA.

The influence of each parameter on the CO₂ removal efficiency obtained is in accordance with the results expected: higher removal efficiency for a high liquid velocity, a high alkanolamine mass fraction in the liquid phase, a low CO₂ volume fraction in the gas phase. Furthermore, CO₂ removal efficiencies obtained are equivalent for MEA aqueous solution and blend solution.

Influence of regeneration temperature is studied and has shown that 263 K is sufficient to have similar removal efficiency with fresh alkanolamine and a good regeneration of loaded liquid phase.

The resistance to wettability of composites membranes used has been validated. In fact, no wetting problem has occurred and CO₂ removal efficiency is maintained higher than 90 %.

Moreover, experiments have shown that dense layers governed the CO₂ mass transfer in the membrane. Thus, a particular attention must be brought to select the polymer which will be the dense layer and to coat porous support in order to maintain its physical-chemical properties.

5. Nomenclature

C	Concentration (mol.m ⁻³)
P	Pressure (kPa)
T	Temperature (K)
v	Velocity (m.s ⁻¹)
w	Mass fraction (%w/w)

Subscripts

CO ₂	Carbon dioxide
in	Inner
liq	Liquid
out	Outer

Greek letter

η	Removal efficiency (-)
---	------------------------

Abbreviations

MEA	Monoethanolamine
MDEA	Methyldiethanolamine
TETA	Triethylene Tetramine
PP	Polypropylene
PMP	Polymethylpentene
PTMSP	Polytrimethylsilylpropyne

6. References

- [1]: Cussler E.L., Zhang Qi, 1985, Microporous hollow fibers for gas absorption: I Mass transfer in the liquid & II: Mass transfer across the membrane, J. Membr. Sci., vol. 23, pp. 321-345.
- [2]: Rangwala H.A., 1996, Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactor, J. Membr. Sci., vol. 112, pp. 229-240.
- [3]: Dindore V.Y., Brilman D.W.M., et Versteeg G.F., 2005, Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor, Chem Eng Sci, vol. 60, pp. 467-479.
- [4]: Gong Y., Z. Wang Z., S-C. Wang S.C., 2006, Experiments and simulation of CO₂ removal by mixed amines in hollow fiber membrane module, Chem Eng Process, vol. 45, pp. 652-660.

- [5]: Simons K., Nijmeijer K., Wessling M., 2009, A general model for membrane-based separation process, *J. Membr. Sci.*, vol. 340, pp. 214-220.
- [6]: DeMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., 2005, Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption, *J. Membr. Sci.*, vol. 277, pp. 99-107.
- [7]: Atchariyawut S., Feng C, Wang R, Jiratananon R., Liang D.T., 2006, Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers, *J. Membr. Sci.*, vol. 285, pp. 272-281.
- [8]: Yan S-P, Fang M-X, Zhang W-F, Wang S-Y, Xu Z-K, Luo Z-Y, Cen K-F, 2007, Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, issue 5, pp. 501-511.
- [9]: Kumar P.S., Hogendoorn J.A., Feron P.H.M, Versteeg G.F., 2002, New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas stream using membrane contactor, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 1639-1651.
- [10]: Franco J.A, DeMontigny D., Kentish S.E, Perera J.M and Stevens G.W., 2009, Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, pp. 4016-4023.
- [11]: Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., Liang D.T., 2005, Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors, *Sep. Pur. Technol.*, vol. 36, pp. 33-40.
- [12]: Lu J.-G, Wang L.-J, Sun X.-Y, Li J.-S, Liu X.-D, 2005, Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 9230-9238.
- [13]: Lu J.-G, Zheng Y.-F, Cheng M.-D, Wang L.-J, 2007, Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions, *J. Membr. Sci.*, vol. 289, pp. 138-149.
- [14]: Kallas T., Chabanon E., Germain G., Bouallou B., 2009, Experimental study of CO₂ absorption in a hollow fiber membrane contactor, 12th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Rome, Italy.
- [15]: Koonaphapdeelert S., Wu Z., Li.K., 2009, Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, pp. 1-8.
- [16]: Herzog H.J, 2001, What future for carbon capture and sequestration, *Environ. Sci. Tech.*, vol. 35, pp. 148A-153A.

Acknowledgement: The project was financed by French National Agency for Research (ANR) under CICADI project whose partners are: LRGP-Nancy, LGC-Toulouse, CEP-Paris, Polymem-Toulouse and TIPS-Moscow. This work has been also financially supported by the European Commission through the Collaborative Project CESAR - GA No. 213569 within the seventh framework programme (FP7)

Membrane Contactors for Postcombustion Carbon Dioxide Capture: A Comparative Study of Wetting Resistance on Long Time Scales

Elodie Chabanon,[†] Denis Roizard,[†] and Eric Favre^{*,†}

[†]LRGP-CNRS Nancy Université 1, rue Grandville, 54001 Nancy, France

ABSTRACT: The major complication of membrane contactors for gas absorption processes is the gradual wetting of the membrane which increases the mass transfer resistance and annihilates process intensification performances. Two standard membrane materials (microporous PP and PTFE) are compared to two novel composite hollow fiber materials: a dense skin layer on the liquid side prevents wetting (a PMP and a Teflon-AF dense skin coated on a PP fiber). The contactors were tested over 1000 h for CO₂ absorption in a 30% MEA solution. The stability of the CO₂ capture efficiency over time and the overall mass transfer performances are presented and discussed. A noticeable wetting protection effect of the dense skin membranes is obtained. A large decrease of the capture efficiency is observed with PP, and a slight decrease only is obtained with PTFE. The potentialities of the different fibers for process intensification purposes on long time use is discussed.

INTRODUCTION

The capture of carbon dioxide from large emission sources for geological storage purposes is considered as a key mean for the mitigation of greenhouse gases emissions.¹ Consequently, CCS (for Carbon Capture and Storage) is currently actively investigated through different strategies and processes. More specifically, the CCS technological chain logically involves three major steps: CO₂ capture (thanks to a separation process) and compression, transport (most often in a pipe), and geological storage in an appropriate location. A very large number of studies are dedicated to the design of the most efficient carbon dioxide capture process, because it represents 60 to 80% of the cost of the overall CCS chain.¹ For a postcombustion CO₂ capture situation, gas–liquid absorption in a chemical solvent is considered today as the best available technology, but it remains too expensive. A decrease by a factor 2 to 3 of the cost of the capture step is indeed considered to be necessary, in order to enable a massive diffusion of the technology.² This objective demands significant improvements to be achieved in terms of operating costs (OPEX) and capital costs (CAPEX). The former corresponds mostly to the energy requirement of the capture process (with a typical value of 3.5 GJ per ton of CO₂ for the first generation solvents such as MonoEthanolAmine, MEA), while the latter depends, among others, principally on the size of the installation. The achievement of a major reduction of the size of the installation is thus of primary importance for the second option. Significantly decreasing the size of a given process without any modifications of the process performances typically corresponds to a process intensification target, one of the major purposes of chemical engineering studies these last years.³

To that respect, membrane contactors are often considered as one of the most promising strategies for intensified gas–liquid absorption processes,⁴ especially for CO₂ absorption in a chemical solvent.⁵ The basic concept of a membrane contactor is clearly explained and discussed in several review papers.^{6,7} The key idea is to make use of a porous, hydrophobic membrane material which separates the gas and the liquid flows in a gas absorption process. The supplementary mass transfer resistance

(namely due to the membrane) has obviously to be considered compared to a classical gas–liquid absorption situation where a direct contact between the two phases takes place. Nevertheless, the possibility to develop an extremely high interfacial area (*a*) thanks to the membrane fibers, compared to classical gas–liquid equipments, is expected to significantly counterbalance the decrease of the overall mass transfer coefficient (*K*). As a consequence, much higher effective mass transfer performances (which depend on *K · a*) can possibly be obtained, thus leading to an intensification effect.⁸ For the specific case of postcombustion carbon dioxide capture, numerous studies have been reported on the performances of membrane contactors, most often with MEA solutions as a model solvent.^{6,9} In that case, impressive intensification factors (i.e., the volume ratio of the packed column over the membrane contactor unit), ranging between 4 and 10, have been reported based on experimental results.^{10–14} These performances explain the increased attention of membrane contactors for postcombustion CO₂ capture.

Nevertheless, it has to be stressed that a large majority of experimental data obtained on membrane contactors report results on rather short time scales (typically a few hours or a few days of operation). A major difficulty is however known to possibly occur over longer time scales, which can largely affect the mass transfer performances (and consequently the effective intensification factor): the gradual membrane wetting of the pores of the membrane by the solvent. Numerous studies have evidenced and addressed the incidence of this unwanted effect on the mass transfer performances, through experiments and simulations.^{15–22} Two major factors can be anticipated to play a key role on the importance of the wetting phenomenon: the membrane material type (polymer surface properties, pore size distribution, porosity, structure...) and the duration of the experiment (wetting phenomena can indeed be very slow in some cases, needing experiments to

Received: April 4, 2011

Accepted: May 24, 2011

Revised: May 20, 2011

Published: May 24, 2011

Table 1. Characteristics of the Four Different Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Contactors Tested in This Study

	PP	PTFE	PMP	Teflon-AF
Hollow Fiber Membrane Materials and Structure				
membrane type	microporous	microporous	composite	composite
polymer	PP	PTFE	PMP (dense skin) coated over porous PP	Teflon-AF (dense skin) coated over porous PP
fiber supplier	Membrana (Oxyphan)	Polymem (Toulouse, France)	Membrana (Oxyplus)	LGC (Toulouse, France)
Membrane Contactor Modules				
fiber external diameter (d_e) μm	380	870	380	382
fiber internal diameter (d_i) μm	280	430	200	280
fiber length (m)	0.24	0.30	0.24	0.24
fiber number (-)	54	27	54	54
specific interfacial area a (m^2/m^3)	358	302	486	488

be performed for weeks or months). Gaining information on the wetting behavior of membrane contactors for CO_2 postcombustion capture is a key issue, because the absorption units are designed for continuous operation over very long time scales. In terms of long time range, the number of experimental results for this application are scarce; a few publications only report indeed experiments over a few tens¹⁹ or thousands hours,²¹ for CO_2 absorption in amine solvents thanks to a given hollow fiber type. Nevertheless, to the best of our knowledge, no study has been reported so far on a rigorous comparison of different membrane contactor materials over long time scales for CO_2 capture, with a more specific attention on wetting resistance.

This study intends to fill that gap thanks to a systematic approach; four membrane contactors, based on four different hollow fiber membrane materials, have been tested toward CO_2 gas–liquid absorption in a 30% MEA solution over more than 1000 h. Two reference, commercially available membrane contactor fibers, namely microporous polypropylene (PP) and polytetrafluoroethylene (PTFE), have been compared to two novel composite tailor-made membrane fibers which make use of a thin, highly permeable dense polymer skin (polymethylpentene PMP and Teflon-AF) coated on a microporous PP support. The key idea for the two latter fibers is to possibly offer a wetting resistance effect, thanks to the dense skin which is in contact with the liquid (solvent). This potential protection effect has however to be experimentally proven; in a second step, even if probing results are obtained, it has also to be put into regard to the effective mass transfer performances of the module, the dense skin leading necessarily to a decreased mass transfer coefficient. In summary, this study has two main objectives:

- Experimentally evaluate the wetting resistance of different fibers on long time scales and report on the possible wetting protection effect for dense skin composite fibers
- Determine the effective intensification effect of membrane contactors after long time exposure to the solvent and estimate the potential of dense skin composite fibers compared to classical hydrophobic membranes when wetting influence is taken into account.

MATERIALS AND METHODS

Four membrane contactors, two based on microporous fibers and two based on composite fibers, have been tested, and their

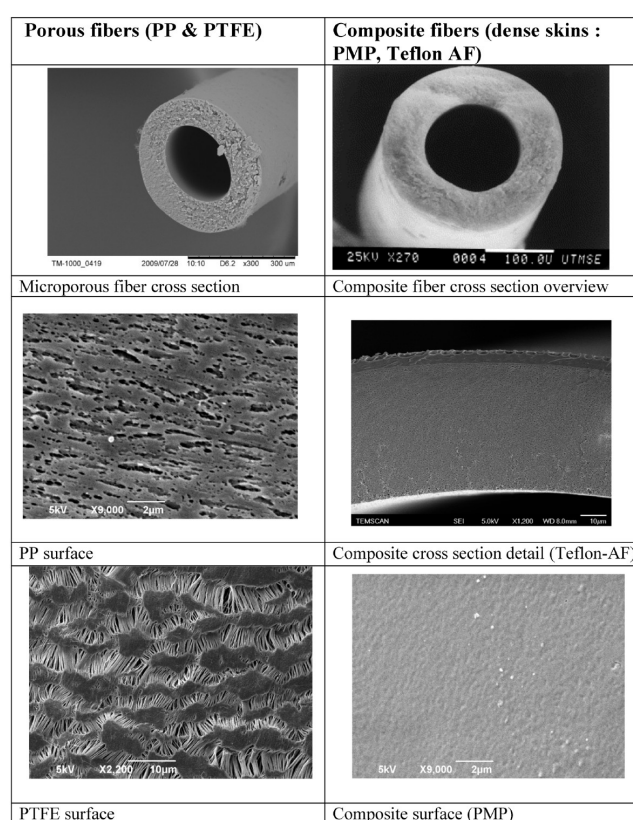


Figure 1. SEM pictures of the four different types of hollow fiber membranes tested in this study, detailed in Table 1: cross section and surface views of microporous (PP, PTFE) and dense skin (PMP, Teflon-AF) fibers.

characteristics are summarized in Table 1. The structure of the different fibers is also shown in Figure 1; for the dedicated composite fibers, the thickness of the dense skin and of the porous support can be estimated, thanks to SEM pictures, around 1 to 3 μm .

The experimental gas absorption setup is described in Figure 2. For each experiment, CO_2/N_2 mixtures (15% vol CO_2) were prepared thanks to two mass flow meters (model 5800S, Brooks) and flowed either on the lumen or on the shell side of the

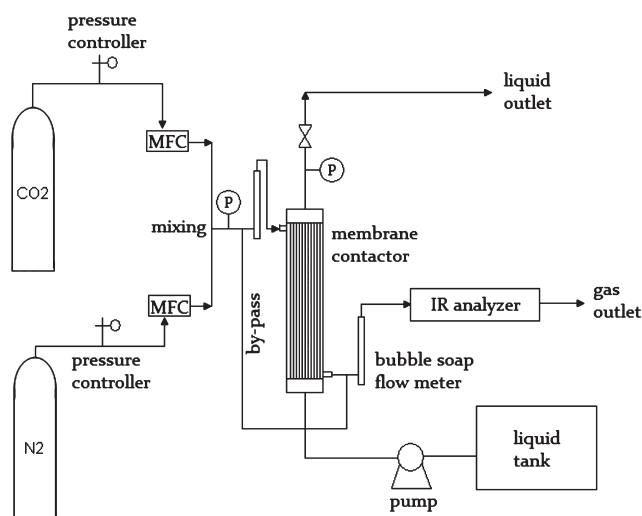


Figure 2. Experimental setup used for the comparison of membrane contactors CO₂ absorption performances over time. A CO₂/N₂ gas mixture prepared by two mass controllers (MFC) flows in the membrane contactor. A 30% weight MEA solution flows countercurrently. P stands for pressure gauge, MFC for mass flow controller.

microporous hollow fiber contactors. A monoethanolamine (MEA) aqueous solution (30% wt), prepared by dissolution of high purity MEA (Sigma Aldrich Reagent grade, purity >99%) in distilled water, flowed in the module countercurrently. The liquid flow rate was controlled by a high precision pump (HPLC type 515, Waters). For the two composite hollow fibers (PMP and Teflon-AF), shell side liquid feed was needed because the dense skin, located at the external side of the fiber, has to be in contact with the liquid. The hollow fiber modules were installed under ambient temperature and an infrared analyzer (MGA-3000 Multigas analyzer ADC) was used in order to measure the gas phase composition at the entrance and at the exit of the module.

CO₂ capture efficiency (η) was experimentally determined every week for each module, from the inlet and outlet gas flow rate (Q) and CO₂ concentration (c), according to the following expression

$$\eta = \frac{Q_{IN} \cdot c_{IN} - Q_{OUT} \cdot c_{OUT}}{Q_{IN} \cdot c_{IN}} \quad (1)$$

For each CO₂ capture efficiency determination, care was taken to achieve steady state conditions, reflected by a constant exit CO₂ concentration on the gas side over time (typically, steady state is achieved after 30 min of continuous use). Between each capture efficiency determination, the module was closed, vertically stored, and kept in contact with the solvent under static conditions. It has to be noted that the MEA solution was deliberately not renewed, and the same stock was used all over the experiment duration, in order to better mimic the exposure of the membrane contactor to a solvent in an industrial environment, including solvent aging and degradation effects; MEA is effectively known to be subject to degradation phenomena, with implications such as a possible increased tendency to wet the pores of the membranes. This experimental strategy is expected to offer a more realistic picture of the working conditions of membrane contactors on long time scales when flue gases have to be treated.

In order to estimate the intrinsic mass transfer fiber performances, it is also appropriate to simultaneously determine the average CO₂ flux density (N , in kg · m⁻² · s⁻¹) which is absorbed in the solvent under steady conditions through the gas–liquid surface area A

$$N = \frac{Q_{IN} \cdot c_{IN} \cdot M - Q_{OUT} \cdot c_{OUT} \cdot M}{A} \quad (2)$$

For a given set of operating conditions, the gas concentration in equilibrium with the liquid phase can reasonably be considered as negligibly small (i.e., $c^* \sim 0$). Consequently, the overall mass transfer coefficient K (in m · s⁻¹) can be calculated from the average absorption flux through^{10,11}

$$K = \frac{N}{M \cdot \Delta c_{ML}} \quad (3)$$

With Δc_{ML} the logarithmic mean driving force from the gas side.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Experimental Protocol Validation and Reproducibility.

In a first step, the validity of the experimental protocol for CO₂ capture efficiency determination has been investigated with a special emphasis on short time scale experiments. The aim is to check that the experimental conditions used in this study (gas and liquid flow rates, associated pressure drops) do not induce a rapid and massive wetting of the membranes and are representative of the conditions applied in other studies. The attainment of nonwetting conditions, to the less for experiments which do not last more than a few hours, is in fact an essential prerequisite for any membrane contactor experiment, and several authors propose guidelines in order to achieve that purpose. It is thus essential to verify that the operating conditions which have been used in this study are comparable to the conditions which are reported in other publications, where nonwetting conditions are often reported to apply.

For the present study, the following strategy has been selected in order to validate the experimental protocol: a given membrane contactor with new membranes is installed in the experimental setup, and a first set of CO₂ capture data, for different gas velocities, is experimentally determined under steady state conditions (step 1). The overall experiment duration for the first step is a few hours, which compares to the large majority of experiment durations reported for membrane contactors. At the end of this experiment, the membrane contactor is drained, rinsed with water, and vertically stored before another experimental determination is performed.

A second set of experiment is performed on the same membrane contactor under the same operating conditions after a few days, in order to assess the reproducibility of the protocol (step 2).

After this second experiment, the membrane contactor is drained again and rinsed with distilled water, and the fibers are dried *in situ* under vacuum for several hours. A third determination of the CO₂ capture efficiency is undertaken (step 3), and the data of this set are compared to the data of the first two sets. If nonwetting conditions prevailed for the first two experiments, no difference between the three sets of measurements is expected (providing that the drying operation does not change the membrane structure). If the membrane showed partial wetting conditions for one of the first two experiments, a difference can be expected between the results.

An example of comparison of the three steps described above is shown in Figure 3 for porous PTFE fibers. It can be seen that the reproducibility of the experiments is excellent; moreover, the fact that a drying step has no incidence on the results corroborates the hypothesis of nonwetting operation over short time scales (i.e., hours to days of operation), similarly to several studies reported on membrane contactors. This preliminary test shows that, similarly to the other studies reported with membrane contactors, nonwetting conditions can be achieved when the experiment duration with membrane contactors remains limited in time.

2. Comparative Evolution of CO₂ Capture Efficiency over Time. In a second step, a systematic comparison of the CO₂ capture efficiency and overall CO₂ absorption flux over long time scales (i.e., months) has been undertaken. The results are shown in Figures 4 and 5. Very large differences between the four types of hollow fiber materials are obtained.

Porous polypropylene fibers (PP) clearly show the highest sensitivity toward wetting conditions. This point has been previously reported by several authors.^{19,21,22} It should be noted that, apart from a gradual wetting phenomenon, changes in membrane structure due to solvent effect (swelling, chemical reactivity) have been also proposed in order to account for the increased mass transfer resistance.^{23,24} More specifically, a significant decrease of the CO₂ capture efficiency is observed after 150 h of contact with the solvent, and a severe reduction, down to 45% efficiency, is obtained after approximately 1200 h.

Comparatively, the resistance of PTFE fibers to wetting seems much better. Again, this observation is in agreement with several studies, which reported the possibility to achieve nonwetting conditions with PTFE fibers over long periods. It has to be noticed however that, in this study, the CO₂ capture efficiency slightly decreases. A significant reduction is obtained after 500 h, even though it is much smaller than the decrease observed with PP fibers. It should be noted that several authors reported stable mass transfer performances to be achievable with absorption in MEA, at the condition that PTFE membranes are used.^{10,19} The results obtained in this study suggest that the wetting resistance of PTFE is effectively very high but not necessarily perfect. Slight modifications of the performances can indeed be obtained over time. The differences between PTFE membranes (pore size, porosity, pore size distribution...) and operating conditions (transmembrane pressure drop, duration of exposure to the solvent, solvent composition...) may explain the different results which have been reported as well as the kinetics of the phenomena (i.e., wetting time constant).

The stability of the dense skin composite fibers (PMP and Teflon-AF in Figure 4) is noticeable and self-speaking. Figure 5 shows that dense skin fibers logically are less permeable than microporous unwetted fibers (i.e., for short time scales). This observation corresponds to the additional mass transfer resistance due to the dense skin. Interestingly, the efficiency decrease of the permeance of microporous fibers on long time scales significantly changes the picture: the CO₂ flux density of PMP and Teflon-AF is indeed comparable to PTFE and largely exceeds PP after 500 h. This type of behavior suggests that the wetting protection effect expected with dense skin composite materials is effective. To our knowledge, it is the first time that the performances of dense skin composite hollow fiber contactors are demonstrated on long time scales.

3. Testing the Reversibility of Wetting Effect by Vacuum Drying. Given the significant decrease in absorption performances

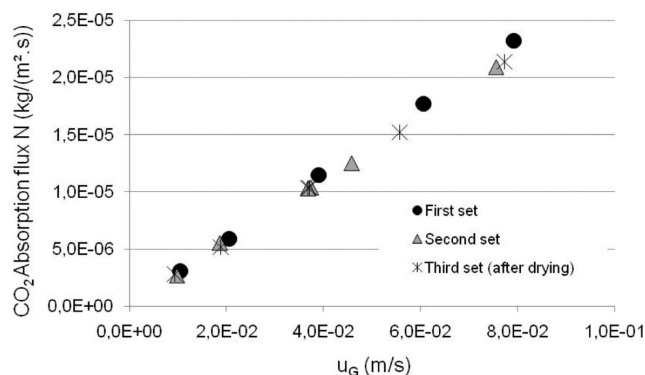


Figure 3. Example of a CO₂ capture protocol validation on short time scales (evaluation of the measurement reproducibility and verification of nonwetting conditions). Comparison of the evolution of the CO₂ absorption flux (N) as a function of the gas velocity (u_G) on a membrane contactor based on PTFE fibers. Two sequential measurements on fresh fibers (first and second set) are compared to the results obtained after vacuum drying (third set).

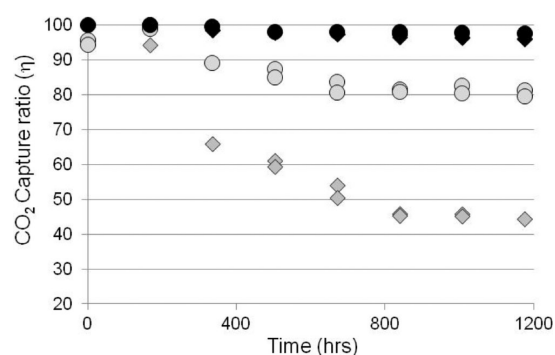


Figure 4. Evolution of the CO₂ capture ratio (η) as a function of time for the four different membrane contactors tested in this study. Open symbols correspond to microporous fibers and filled symbols to dense skin composite fibers: \diamond : PP, \circ : PTFE, \blacklozenge : PMP, \bullet : Teflon-AF.

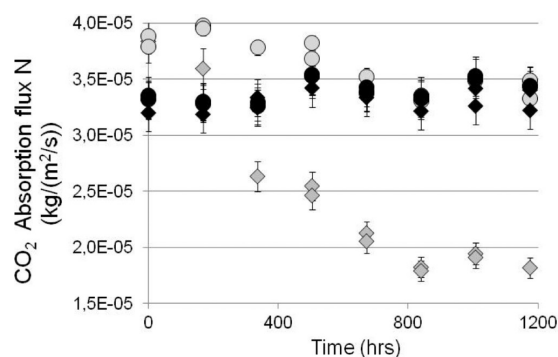


Figure 5. Evolution of the CO₂ flux density (N) as a function of time for the four different membrane contactors tested in this study. Open symbols correspond to microporous fibers and filled symbols to dense skin composite fibers: \diamond : PP, \circ : PTFE, \blacklozenge : PMP, \bullet : Teflon-AF.

which has been reported for in some cases in the previous section, it is of interest to explore possibilities of remediation. Similarly to the behavior on long time scales, this point remains almost unexplored in the literature. The possibility to recover the mass

transfer performances of partially wetted hollow fibers has been experimentally explored as follows: after 1200 h of contact with MEA and sequential CO₂ absorption tests, the four different membranes contactors are rinsed thoroughly with distilled water and dried under vacuum for 20 h. The CO₂ capture efficiency of the module with a 30% MEA solution is then determined again under similar operating conditions on short time scales, and the performances of the dried modules are compared to those obtained at the beginning of the absorption experiment and after 1200 h. The results are shown in Figure 6.

For polypropylene fibers (PP), the drying operation enables the absorption performances of the fresh, unwetted membranes, to be largely recovered. This result provides an additional proof

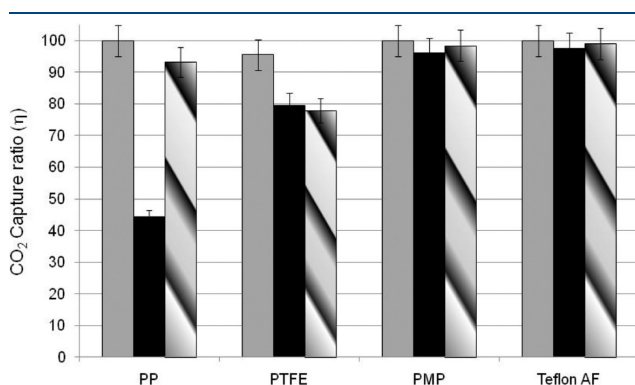


Figure 6. Comparison of the CO₂ capture ratio (η) of the four different membrane contactors tested in this study at the beginning of the CO₂ absorption test (gray bars), after 1200 h (black bars) and after applying vacuum drying (hatched bars).

of the strong tendency of an MEA aqueous solution to penetrate the pores of PP membranes. Vacuum drying seems to offer an efficient mean for wetted fiber remediation in that case. Nevertheless, this solution obviously can hardly be applied in a real CO₂ capture unit, given the necessity to stop the absorption operation for a long time. Moreover, it might be suspected that water only is removed from the wetted pores after drying; as a consequence, the nonvolatile MEA species probably remains within the membrane, as depicted in Figure 7a. If this phenomenon occurs, a stronger sensitivity of the dried fibers to wetting can be suspected, due to the intramembrane accumulation of the hydrophilic MEA. As a consequence, the real possibilities offered by a sequential drying strategy for sustained absorption performances of PP fibers remain questionable and require further investigations.

For PTFE fibers, the drying operation shows no significant effect. This observation can be considered as intriguing. It could be explained by inefficient drying conditions (duration, temperature, vacuum level...) given the specificities of the PTFE structure (such as the size of the wetted pores for instance). Alternatively, this result may also reflect the fact that the decrease of PTFE fiber performances with time is due to a mechanism which does not imply pore wetting, such as structural changes or interfacial effects. Additional investigations are required in order to better understand the exact mechanism of PTFE fiber evolution after long time operation for CO₂ absorption in a MEA solution.

For the two composite fibers (PMP and Teflon-AF), the vacuum drying operation logically produces no significant changes in the absorption performances. Capture ratios remain indeed within the range of the experimental error (5%). This result provides an additional indication in favor of the nonwetting behavior of dense skin membrane materials.

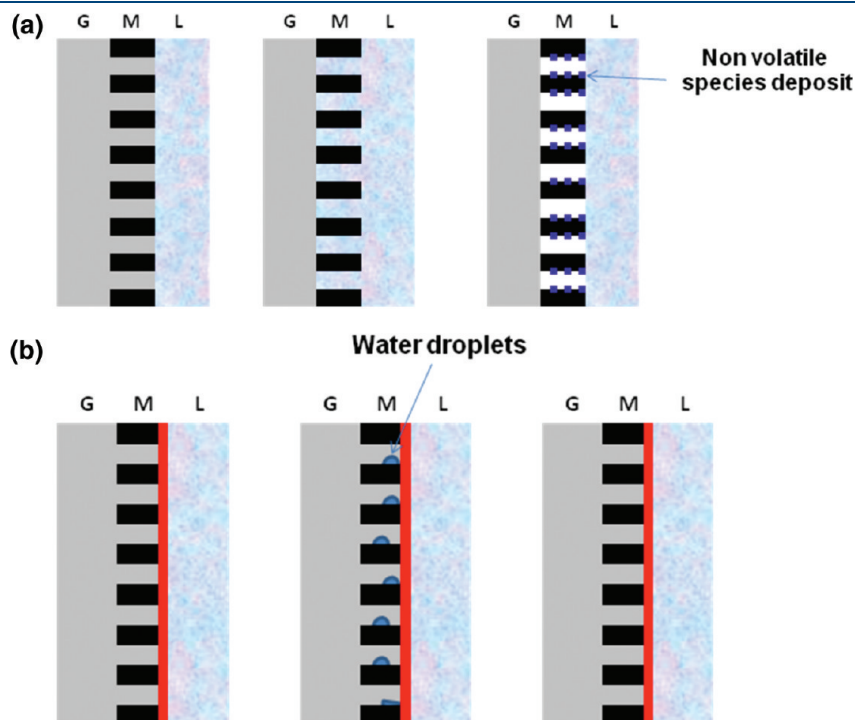


Figure 7. Schematic representation of the hypothetical behavior of a microporous (a) and a dense skin composite (b) fiber in contact with a liquid solvent on long time scales. From left to right: unwetted membrane conditions, wetted membrane conditions, and situation after vacuum drying. G stands for gas phase, M for membrane, and L for liquid.

Nevertheless, it might be still objected at this stage that, for dense skin materials also, water vapor permeation can possibly occur, even though liquid penetration is prevented. The water and CO₂ permeability of the dense skin polymers, reported in Table 2, show that a non-negligible water vapor flux may in fact take place, depending on the operating conditions and the effective water driving force in the contactor. Consequently, pore wetting, due to a possible condensation effect, may still occur in the porous PP support of the composite fibers, leading to decreased mass transfer performances of composite fibers. The stable experimental results obtained over long time scales in this study (reported in section 2) suggest that this unwanted condensation effect did not take place. Interestingly, it should be noted that, for composite hollow fibers, even if condensation occurs in the porous support, it might be expected that fiber regeneration by vacuum drying will be effective, no MEA penetration through the dense skin being achievable. Water only being condensed, it is likely that regeneration by efficient vacuum drying operation will be very efficient. This potential additional advantage of dense skin composite fibers compared to porous membranes is represented in Figure 7b. It is obvious that the two different mechanisms described in Figure 7 remain essentially hypothetical at this stage, and they require supplementary experiments and material characterization techniques to be undertaken in order to be validated. Membrane contactor remediation after wetting problems is an almost unexplored issue. The very preliminary results reported in this study call for an in depth comparative analysis of the behavior of microporous and dense skin membrane contactors, which is beyond the scope of this note.

4. Critical Comparison of the Effective Intensification Potential for the Different Fibers. In this last section, the effective intensification effect of the four different membrane contactors listed in Table 1 will be critically compared. A methodology based on the product of the overall mass transfer coefficient (K) and the specific gas–liquid interfacial area (a), already proposed by Nishikawa et al.,^{10,28} has been applied for that purpose. Porous membrane contactors being possibly

subject to detrimental wetting effects, the exact intensification factor which can be effectively achieved for postcombustion capture units under steady conditions for months of operation has indeed to be reconsidered. Additionally, the potentialities of dense skin composite fibers, which offer stable performances at the expense of a lower starting mass transfer coefficient, remain questionable. A critical analysis of the pros and cons of the two types of fibers has been undertaken as follows:

- The average specific CO₂ flux N which is experimentally achieved for each module (fiber) type at the beginning of the experiment and after a long working time, illustrated in Figure 5, is first taken in order to determine the overall mass transfer coefficient of the contactor (K) as a starting design variable (eq 3). The K values which have been obtained are in agreement with previously reported data. For instance, Feron et al. reported for CO₂ absorption in chemical solvents K values ranging between 3×10^{-5} and $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ for different microporous membranes (PP, PTFE) under similar operating conditions. It can be noted in Table 3 that dense skin composite membranes logically show a smaller K value compared to microporous membranes, due to the additional mass transfer resistance generated by the dense skin.
- In a second step, the gas–liquid interfacial area (a) which can be obtained for an industrial membrane contactor module is estimated as a function of the module packing fraction φ (i.e., the ratio of the fiber volume over the module volume). Depending on the fiber diameter, fluid circulation type (i.e., liquid flowing outside or inside the fiber), and packing fraction, the specific gas–liquid interfacial area a (in m^{-1}) which can be attained in each case is calculated. The results are shown in Figure 8. For microporous fibers (PP, PTFE) which classically make use of a lumen side solvent flow (i.e., liquid in/gas out), the specific interfacial area is calculated as

$$a = \frac{4 \cdot \varphi \cdot d_i}{d_e^2} \quad (4)$$

For composite, dense skin fibers (PMP, Teflon-AF) a shell side solvent flow is required (i.e., gas in/liquid out), because the dense skin is coated on the external face of the fiber. The specific interfacial area is then calculated as

$$a = \frac{4 \cdot \varphi}{d_e} \quad (5)$$

- A module packing fraction of 0.6, a typical value for industrial hollow fiber modules, has been postulated and the overall volumetric CO₂ absorption capacity of the membrane contactor C has been determined from $K \cdot a$.

Table 2. Dense Skin Polymers (PMP and Teflon-AF) CO₂ and H₂O Permeability Coefficients (in Barrers)^{24 a}

	PMP	Teflon-AF
CO ₂ permeability	93	3900
H ₂ O permeability	1000	4000

^a 1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$.

Table 3. Estimation of the Effective Intensification Factor Which Can Be Achieved for the Four Different Hollow Fiber Tested in This Study, Based on Short Time and Long Time Performances

	PP	PTFE	PMP	Teflon-AF
specific interfacial area a for a packing fraction φ of 0.6 (m^{-1})	4650	1360	6320	6280
N ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) at $t = 0$ (Figure 5)	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
overall mass transfer coefficient K^a ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$
C : intensification factor ^b for short time scales (-)	4.0	1.2	4.6	4.7
N ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) at $t = 1200 \text{ h}$ (Figure 5)	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
overall mass transfer coefficient K^a ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$
C : intensification factor ^b for long time scales (-)	2.0	1.1	4.6	4.7

^a Calculated from N through eq 3. ^b The intensification factor corresponds to the volume reduction ratio of a packed column when it is replaced by a membrane contactor.

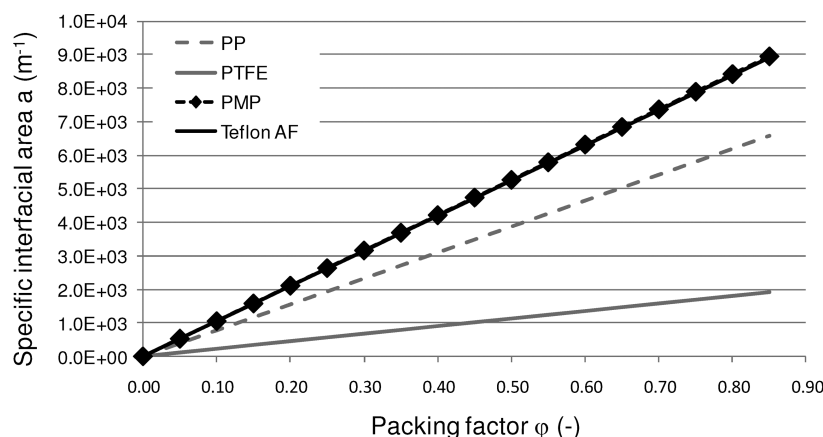


Figure 8. Evaluation of the specific gas–liquid interfacial area (a) as a function of the module packing fraction (ϕ) for the four different hollow fiber membranes tested in this study. Equations used for each case are detailed in the text.

The C values corresponding to the different membranes for short time scales, postulating nonwetted membranes, are reported in Table 3. Taking an average value of $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ for a packed column in a postcombustion CO_2 capture environment,^{2,13,24,27} the effective intensification factor offered by the membrane contactor can be directly obtained for the C value. The 4 fibers are shown to offer a potential intensification factor in the range of 2 (PTFE) to 4 (PP, PMP, Teflon-AF). These results are in agreement to the level of performances reported by authors for CO_2 absorption by membrane contactors. A factor of 4 in reduction of the size of the absorption unit has been in fact reported by different authors. It is important to note that the lower figure obtained by the PTFE fiber is not related to decreased mass transfer performances; Figure 5 shows indeed that microporous PTFE fibers show a specific CO_2 absorption flux N which is even the largest of the 4 membranes tested. The lower intensification factor obtained for PTFE fibers simply reflects the larger diameter of PTFE fibers compared to the 3 other membranes. This situation is not a peculiarity of our study: a review of the different PTFE fibers reported in other publications show in fact diameter values in the range of 1 to 3 mm. Constraints in fiber preparation and polymer characteristics explain this specificity of PTFE as compared to other polymeric hollow fibers.

- In a last step, the average specific CO_2 flux N which is experimentally achieved for each module on long time scales is taken and the same calculation of C is undertaken. These absorption performances on long time scales are shown in the last line of Table 3. The stability of the PTFE fiber leads to a slight decrease of C . The large decrease of the PP fiber induces a reduction of the intensification factor down to around 2. Dense skin fibers thus appear as the only fiber materials which enable an intensification factor large than 4 to be obtained on long time scales.

CONCLUSION

This study intended to explore and critically compare, through a series of experiments, the evolution of CO_2 absorption performances of different membrane contactor fibers over long time scales, with a particular emphasis on membrane wetting effects.

The main conclusions can be summarized as follows:

- PP porous fibers, which are often proposed for membrane contactors applications because of their low cost and high interfacial area (small fiber diameter), seem to show a high sensitivity to wetting effects when exposed to MEA solutions over long time scales.
- PTFE fibers show a relatively good resistance to wetting effects. Unfortunately, they are known to be more expensive. Additionally, PTFE does not allow small diameter fibers to be produced (the fibers tested in this study correspond to diameter values comparable are smaller to the other PTFE fibers reported in the literature).
- Dense skin composite hollow fiber membranes based on either a PMP or a Teflon-AF thin dense layer show remarkably stable performances over time. More specifically, the overall mass transfer performances of dense skin composite fibers compare to the performances of microporous membranes.

The thin, permeable, dense skin strategy explored in this study through two different hollow fibers (PMP and Teflon-AF) thus combines a series of key characteristics:

- A protection against detrimental wetting effects over long time scales is effectively provided.
- The porous support of the composite fiber is simultaneously protected from the solvent by the dense skin. Ionic species being integrally rejected by the dense polymer layer, the only permeable compound is water vapor. As a consequence, dense skin coating offers the opportunity for a small diameter fiber, cheap support (such as PP) to be used.
- Should water condensation occur in the porous support, a vacuum drying operation will in principle enable the nonwetted performances to be recovered. For porous hollow fibers, solvent penetration probably leads to intrapore MEA deposition after a drying step is applied. This hydrophilic compound accumulation in the pores is probably problematic with regard to sustained hydrophobic properties of porous membranes.

In terms of process intensification effect, dense skin composite fibers only can ensure a significant intensification factor to be attained on long time scales (Table 3). They offer in fact the possibility to combine high, stable mass transfer performances, together with a high specific interfacial area (a). Consequently, this strategy appears to be one of the most promising solutions for intensified postcombustion CO_2 capture by gas–liquid absorption processes.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33 383 17 53 90. E-mail: Eric.Favre@ensic.inpl-nancy.fr.

ACKNOWLEDGMENT

This study has been partly funded thanks to the European Commission Seventh Framework Program Integrated Project CESAR (FP7/2007-2011, grant # 213569) and the ANR (Agence Nationale de la Recherche) grant CICADI (2006-2011). P. T. Nguyen offered assistance for experiments with membrane contactor setup. J. C. Remigy and E. Lasseguette (LGC, Toulouse, France) are gratefully acknowledged for supplying the Teflon-AF coated membranes and the different membrane modules.

SYMBOLS

A	: gas–liquid interfacial area (m^2)
a	: specific gas–liquid interfacial area (m^{-1})
c	: concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C	: average volumetric CO_2 absorption capacity ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
d_e	: external fiber radius (m)
d_i	: internal fiber radius (m)
K	: overall mass transfer coefficient ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
M	: molecular weight ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N	: CO_2 absorption flux density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
P	: pressure (Pa)
Q	: flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
T	: temperature (K)
u	: velocity (m/s)

GREEK SYMBOLS

η	: CO_2 capture efficiency (-)
ϕ	: module packing factor (volume fraction occupied by the fiber bundle) (-)

REFERENCES

- (1) Davidson, O.; Metz, B. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, International Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2005. www.Ipcc.ch (accessed month day, year).
- (2) Steeneveldt, R.; Berger, B.; Torp, T. A. CO_2 capture and storage: closing the knowing doing gap. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84* (A9), 739–763.
- (3) Van Gerven, T.; Stankiewicz, A. Structure, energy, time — The fundamentals of process intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2465–2474.
- (4) Sirkar, K. K. Membrane, phase interfaces and separations: Novel techniques and membranes. An overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (15), 5250–5266.
- (5) Feron, P. H. M.; Jansen, A. E.; Klaassen, R. Membrane technology in carbon dioxide removal. *Energy Convers. Manage.* **1992**, *33* (5–8), 421–428.
- (6) Gabelman, A.; Hwang, S. T. Hollow fiber membrane contactors. *J. Membr. Sci.* **1999**, *159*, 61–106.
- (7) Li, J.-L.; Chen, B.-H. Review of CO_2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. *Separ. Purif. Technol.* **2005**, *41*, 109–122.
- (8) Qi, Z.; Cussler, E. L. Hollow fiber gas membranes. *AIChE J.* **1992**, *31* (9), 1548.
- (9) Mansourizadeh, A.; Ismail, A. F. Hollow fiber gas liquid membrane contactors for acid gas capture: a review. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 38–53.

- (10) Nishikawa, N.; Ishibashi, M.; Ohta, H.; Akutsu, N.; Matsumoto, H.; Kamata, T.; Kitamura, H. CO_2 removal by hollow fiber gas liquid contactor. *Energy Convers. Manage.* **1995**, *36* (6–9), 415–418.
- (11) Feron, P. H. M.; Jansen, A. E. CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects. *Separ. Purif. Technol.* **2002**, *27*, 231–242.
- (12) Yeon, S. H.; Sea, B.; Park, Y. I.; Lee, K. H. Determination of mass transfer rates in PVDF and PTFE hollow fiber membranes for CO_2 absorption. *Separ. Sci. Technol.* **2003**, *38* (2), 271–293.
- (13) Hoff, K. A.; Juliussen, O.; Falk-Pedersen, O.; Svendsen, H. F. Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamines Solutions Using a Membrane Contactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4908–4921.
- (14) deMontigny, D.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A. Comparing the absorption performances of packed columns and membrane contactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5726–5732.
- (15) Atchariyawut, S.; Feng, C.; Wang, R.; Jiratananon, R.; Liang, D. T. Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *J. Membr. Sci.* **2006**, *285*, 272–281.
- (16) El-Naas, M. H.; Al-Marzouqi, M.; Marzouk, S. A.; Abdullatif, N. Evaluation of the removal of CO_2 using membrane contactors: Membrane wettability. *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 410–416.
- (17) Keshavarz, P.; Fathikalajahi, J.; Ayatollahi, S. Analysis of CO_2 separation and simulation of a partially wetted hollow fiber membrane contactor. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1237–1247.
- (18) Malek, A.; Li, K.; Teo, W. K. Modelling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 784–793.
- (19) deMontigny, D.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO_2 absorption. *J. Membr. Sci.* **2005**, *277*, 99–107.
- (20) Rangwala, H. A. Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors. *J. Membr. Sci.* **1996**, *112*, 229–240.
- (21) Wang, R.; Zhang, H. Y.; Feron, P. H. M.; Liang, D. T. Influence of membrane wetting on CO_2 capture in microporous hollow fiber membrane contactors. *Separ. Purif. Technol.* **2005**, *46*, 33–40.
- (22) Zhang, H. Y.; Wang, R.; Liang, D. T.; Tay, J. H. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO_2 absorption. *J. Membr. Sci.* **2008**, *308*, 162–170.
- (23) Barbe, A. M.; Hogan, P. A.; Johnson, R. A. Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes. *J. Membr. Sci.* **2000**, *172*, 149–156.
- (24) Wang, R.; Li, D. F.; Liang, D. T. Modelling of CO_2 capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chem. Eng. Proc.* **2004**, *43*, 849–856.
- (25) Mangalapally, H. P.; Hasse, H. Pilot plant experiments with MEA and new solvents for post-combustion CO_2 capture by reactive absorption. *Distillation & Absorption*; de Haan, A. B., Kooijman, H., Gorak, A., Eds.; **2010**.
- (26) Dupont amorphous fluoropolymers product information. www.teflon.com (accessed month day, year).
- (27) Tobiesen, F. A.; Svendsen, H. F.; Juliussen, O. Experimental validation of a rigorous absorber model for CO_2 postcombustion capture. *AIChE J.* **2007**, *53* (4), 846–865.
- (28) Matsumoto, H.; Kamata, T.; Nishikawa, N. *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues*; Paul, J., Pradier, C. M., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.

Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion : Expérimentation et Modélisation

Résumé : La réduction des émissions de CO₂ anthropique est un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle pour de nombreux pays. De nombreux procédés sont développés pour le captage du CO₂, parmi lesquels l'absorption gaz-liquide par contacteur membranaire. L'utilisation d'une membrane permet d'intensifier le transfert grâce à une aire interfaciale développée 2 à 10 fois plus élevée (1000 à 5000 m².m⁻³) que celle d'une colonne d'absorption (procédé de référence). Deux types de fibres sont étudiées : microporeuses et composites.

Dans une partie expérimentale, l'influence de la nature des matériaux, des paramètres géométriques et opératoires sur les propriétés de transfert de matière et sur la stabilité des performances de captage des contacteurs membranaires est étudiée. Les résultats obtenus pour des durées d'expérimentation courte (dizaine d'heures de temps de contact), sont en adéquation avec les résultats présents dans la littérature. Bien que l'ajout d'une peau dense à un support poreux constitue une résistance supplémentaire au transfert de matière, une étude dédiée, effectuée sur des temps de contact importants (plusieurs centaines d'heures), a permis pour la première fois de valider le concept de résistance au mouillage des fibres à peau dense, comparativement aux fibres microporeuses (PP et PTFE).

Dans une partie modélisation, une étude comparative d'approches mathématiques de complexité croissante a été menée. Un seul paramètre ajustable a été délibérément retenu : le coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m). Cette étude a estimé des valeurs de k_m obtenues par ajustement des données expérimentales dans la plage de données rapportées dans la littérature (10⁻² à 10⁻⁵ m.s⁻¹). Cependant, l'hypothèse d'une valeur caractéristique du k_m qui dépend du régime de fonctionnement est posée et commentée. Cette approche diffère singulièrement des travaux rapportés dans la littérature, qui postulent le plus souvent une valeur unique pour un matériau membranaire donné. Dans ces conditions, l'intérêt des fibres composites, qui présentent une valeur constante et vraisemblablement prédictible du coefficient de transfert membranaire de par leur résistance aux phénomènes de mouillage, apparaît comme particulièrement prometteur pour intensifier les procédés de captage du CO₂ en post-combustion par absorption gaz-liquide.

Mots clés : Intensification, Captage post-combustion du CO₂, Absorption gaz-liquide, Contacteurs membranaires, Fibres composites, Modélisation.

Composite and microporous membrane contactors for intensified gas-liquid processes in CO₂ postcombustion capture: Experiments and Modelling

Abstract: The decrease of the CO₂ anthropogenic emissions is one of the main aims of the 21st century. Different processes are developed in order to capture CO₂, but gas-liquid absorption in packed columns is considered as the reference postcombustion technology. Membrane contactors, which could potentially decrease by a factor 2 to 10 the size of the absorption units due to an increased interfacial area (1000 to 5000 m².m⁻³), a so-called intensification effect, have been investigated in this study. Two kind of hollow fibers are studied: microporous and composite membranes (i.e. a dense polymeric skin coated on a porous support).

In a first part, a series of experiments is reported to evaluate the influence of some geometric and operating parameters on the process capture performances and on the mass transfer characteristics. Results obtained on short time scale experiments are in agreement to the literature results. Even though a dense skin layer on a porous support generates an additional resistance to the mass transfer, a dedicated study carried out on long time scale (several hundreds hours) show for the first time that mass transfer performances of composite fibers can be similar to microporous unwetted membranes. Moreover, the wetting resistance of the composite fibers compared to microporous hollow fibers (PP and PTFE) is clearly demonstrated.

In a second part, a comparative study of different mathematical models with increasing complexity is carried out. One parameter is used to fit the experimental results: the membrane mass transfer coefficient (k_m). k_m values obtained through curve fits are in the range of data reported in the literature (10⁻² to 10⁻⁵ m.s⁻¹). However, the assumption of a k_m effective value which would depend of the operating conditions is addressed and discussed. This approach is different from the studies reported in the literature which generally postulates a single value for a given membrane material. Under these conditions, the composite membrane interest, which shows a constant and probably predictable value of the membrane mass transfer coefficient due to their wetting resistance, seems to be promising to intensify the gas-liquid absorption process in CO₂ postcombustion capture.

Keywords: Intensification, CO₂ postcombustion capture, Gas-liquid absorption, Membranes modules, Composite fibers, Modelling.